N° d'ordre :
176

2

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MAX CHAILLET

MAITRE-ASSITANT A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

COLLÈGE SCIENTIFIQUE UNIVERSITAIRE DE PAU

1re Thèse - Etude expérimentale et théorique des spectres de vibration d'oximes de la série de la p. benzoquinone et de leurs dérivés O-méthylés.

2me Thèse - Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 8 Octobre 1966 devant la Commission d'Examen :

M. A. PACAULT, Professeur, Membre correspondant de l'Institut	*Président*
Mlle M.L. JOSIEN, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris..	*Examinateurs*
M. J. DESCHAMPS, Professeur	
M. J. LASCOMBE, Professeur	

N° d'ordre :
176

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MAX CHAILLET

MAITRE-ASSITANT A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

COLLÈGE SCIENTIFIQUE UNIVERSITAIRE DE PAU

1re Thèse - Etude expérimentale et théorique des spectres de vibration d'oximes de la série de la p. benzoquinone et de leurs dérivés O-méthylés.

2me Thèse - Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 8 Octobre 1966 devant la Commission d'Examen :

M. A. PACAULT, Professeur, Membre correspondant de l'Institut — *Président*

Mlle M.L. JOSIEN, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris..

M. J. DESCHAMPS, Professeur ..... } *Examinateurs*

M. J. LASCOMBE, Professeur .....

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Université
de
BORDEAUX

FACULTE DES SCIENCES

Doyen honoraire .... M. BRUS

Doyen ..... M. CALAS

Professeurs honoraires

M.	KASTLER	Professeur à la Sorbonne
M.	QUELET	Professeur à la Sorbonne
M.	PISOT	Professeur à la Sorbonne
Mlle	JOSIEN	Professeur à la Sorbonne

Professeurs

M.	DANGEARD	Botanique
M.	GENEVOIS	Chimie biologique et Phys. vég.
M.	CAU	Physique expérimentale
M.	BRUS	Chimie
M.	AVEL	Zoologie et physiologie animale
M.	ROUSSET	Physique Générale
M.	ROGER	Mécanique rationnelle
M.	WEILL	Anatomie comparée et embryogénie
M.	DUFRESNOY	Mathématiques générales
M.	LAFON	Physiologie générale
M.	BOUNHIOL	Biologie animale
M.	SERVANT	Physique
M.	CALAS	Chimie organique
M.	GAY	Cristallographie et minéralogie
M.	PACAULT	Chimie Physique
M.	SCHOELLER	Géologie
M.	DAVID	Biologie végétale
M.	COLMEZ	Méthodes mathématiques de la physique
M.	CAMBAR	Biologie animale
M.	VIGNEAUX	Géologie
M.	PANOUSE	Zoologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc).
M.	ARZELIES	Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc).
M.	RIBEREAU-GAYON	Oenologie et Chimie Agricole
M.	RISS	Mathématiques
M.	GUIZONNIER	Physique
M.	HAGET	Zoologie expérimentale

M.	SEMIROT	Astronomie
M.	CHASTEL	Physique nucléaire
M.	HAGENMULLER	Chimie minérale
M.	ALLARD	Chimie
M.	CREAC'H	Biologie animale S.P.C.N.
M.	LOUDETTE	Mécanique Physique
M.	PATY	Chimie
M.	BORDES	Préhistoire
M.	SECHET	Botanique
M.	LAFARGUE	Physique - C.S.U. de PAU
M.	BAGANAS	Mathématiques
M.	VALENTIN	Radioélectricité
M.	ENNOUCHI	Géologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M.	EYME	Botanique
M.	FRAINNET	Chimie organique
M.	RUAMPS	Physique électronique
M.	DESCHAMPS	Chimie - C.S.U. de PAU
M.	HOARAU	Chimie physique
M.	LALANDE	Chimie appliquée
M.	MARCHAND	Chimie
M.	GOTTIS	Géologie dynamique
M.	LEMANCEAU	Chimie
M.	CLASTRE	Cristallographie physique
M.	BLONDEL	Mathématiques
M.	SOURRISSEAU	Chimie M.P.C. - S.P.C.N.
M.	JOUSSOT-DUBIEN	Chimie M.P.C. - S.P.C.N.
M.	MAYER	Physique - C.S.U. de PAU
Mlle	FAURE-MURET	Géologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
Mlle	LAFFITTE	Physique M.G.P.
M.	ROCH	Physique
M.	LOCHET	Physique
M.	VALADE	Chimie organique
M.	VINDT	Biologie végétale
M.	REGNIER	Mathématiques
M.	DESTRIAU	Chimie
M.	PETIT	Physique corpusculaire
M.	CLIN	Géologie
M.	BARAUD	Chimie biologique
M.	EMBERGER	Géologie
M.	CARDO	Psychophysiologie
M.	SIMONOFF	Chimie physique
M.	BOTHOREL	Chimie
M.	CHARRU	Physique M.P.C.
M.	LASCOMBE	Chimie
M.	N...	Calcul infinitésimal
M.	RIMPAULT	Physique théorique

Maître de Conférences honoraire ..... M. DE PUYMALY

Maître de Conférences associé ..... M. TRAN TRONG

Maîtres de Conférences

M.	BONASTRE	Chimie - C.S.U. de PAU
M.	BARETS	Biologie animale
M.	GROMB	Chimie - C.S.U. de PAU
M.	BELLON	Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M.	HARDY	Chimie minérale
M.	BERTHE	Mathématiques - C.S.U. de PAU
Mme	VINH MAU.....	Physique théorique
M.	ROUSSEAU	Physique
M.	RIBEREAU-GAYON Pascal ...	Chimie oenologie
M.	PINEAU	Chimie minérale (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M.	DUBOST	Physique - C.S.U. de PAU
M.	DUPUY	Physique - C.S.U. de PAU
M.	MENNRATH	Physique
M.	LEVEQUE	Géologie approfondie
M.	ANDRE	Biologie générale
Mlle	DUTRIEU	Physiologie animale
Mme	PETIT	Physique
M.	RAULT.....	Chimie minérale
M.	BOUAS-LAURENT.....	Chimie organique
Mme	LEHMANN	Calcul des probabilités
M.	LEHMANN.....	Mathématiques
M.	MATTENET	Mathématiques - C.S.U. de PAU

Conseiller Administratif .....M. LLORENS

A MON MAITRE

Monsieur le Professeur JEAN DESCHAMPS

Directeur du Collège Scientifique Universitaire de PAU

Doyen Honoraire de la Faculté des Sciences de RABAT

Le présent travail a été effectué aux Laboratoires de Chimie Générale de la Faculté des Sciences de RABAT et de Chimie Structurale du Collège Scientifique Universitaire de PAU sous la Direction de Monsieur le Professeur J. DESCHAMPS.

Qu'il me soit permis de lui exprimer ici toute ma gratitude pour le soin constant qu'il a apporté à ma formation de chercheur et pour l'aide efficace qu'il n'a cessé de me prodiguer.

La partie théorique de ce travail n'a été possible que grâce à l'aide de l'Institut de Calcul Numérique de la Faculté des Sciences de TOULOUSE. Je remercie Monsieur le Doyen DURAND de m'avoir permis l'accès de ce Laboratoire.

Je tiens à adresser à Monsieur le Professeur PACAULT, Membre correspondant de l'Institut, mes sincères remerciements pour avoir accepté de présider mon Jury de thèse.

Que Mademoiselle JOSIEN, Professeur à la Sorbonne, et Monsieur le Professeur LASCOMBE trouvent ici l'expression de ma vive reconnaissance pour l'honneur qu'il m'ont fait en acceptant de participer au Jury.

Enfin, je ne saurais oublier tous les membres du Laboratoire de Chimie qui, tant à RABAT qu'à PAU, m'ont aidé constamment aussi bien par leur esprit de camaraderie que par les idées qu'il m'a été permis d'échanger avec eux. Je remercie tout particulièrement MM. A. DARGELOS, C. LEIBOVICI et H. SAUVAITRE pour l'aide efficace fournie au cours de la réalisation de ce travail.

SOMMAIRE

INTRODUCTION 1

PREMIERE PARTIE - CALCUL DES MODES NORMAUX DE VIBRATION ET INTERPRETATION DES SPECTRES D'ABSORPTION INFRA ROUGE DES MONO ET DIOXIMES DE LA P.BENZOQUINONE ET DE LEURS DERIVES O. METHYLES 5

Introduction 7

A - Etude de la p.benzoquinone 9

Chapitre I - Analyse des travaux antérieurs 13

1°) Spectres d'absorption Raman 14
2°) Spectres d'absorption dans l'Infra Rouge 15
3°) Calcul des modes normaux de vibration 18

Chapitre II - Etude des modes normaux de vibration de la p.benzoquinone 21

1°) Bref rappel des conditions de calcul 21
2°) Résultats 30
3°) Discussion des résultats et conclusions 36

B - Etude des mono et dioximes de la p. benzoquinone 41

Chapitre III - Calcul des modes normaux de vibration des mono et dioximes de la p. benzoquinone ... 45

1°) Conditions de calcul 45
2°) Résultats 51

Chapitre IV - Etude expérimentale des groupements NOH et $NOCH_3$ 63

1°) Etude du groupement CNOH 64
2°) Etude du groupement $NOCH_3$ 72
3°) Conclusion 76

Chapitre V - Etude du noyau quinonique des oximes 77

1°) Confrontation des résultats calculés et expérimentaux 77
2°) Etude des vibrations du noyau quinonique 81
3°) Tableau récapitulatif (Tableau XXII) 94
4°) Dérivé mono (O-méthyle) de la dioxime 94

Conclusion 99

Conclusion de la première partie 101

DEUXIEME PARTIE - DERIVES SUBSTITUES SUR LE NOYAU QUINONIQUE ... 103

Introduction 105

A - Dérivés monosubstitués 107

Chapitre VI - Spectres de vibration de dérivés monosubstitués de la p.benzoquinone 109

1°) Résultats théoriques 109
2°) Résultats expérimentaux 111
3°) Modes normaux de vibration des dérivés monosubstitués 113

Chapitre VII - Spectres de vibration dans l'infra rouge des oximes O-méthylées de p.benzoquinones substituées 117

1°) Isomérie 117
2°) Etude des p.benzoquinones monoximes O-méthylées substituées 120
3°) Etude des p.benzoquinones dioximes di-O-méthylées 138

Chapitre VIII - Spectres de vibration dans l'infra rouge des oximes de p.benzoquinones monosubstituées 143

1°) Isomérie 143
2°) Remarques générales 144
3°) Etude de la région spectrale 4 000 - 900 cm^{-1} ... 145
4°) Région 900 - 400 cm^{-1} 147

Conclusion de l'étude des oximes monosubstitués 149

B - Dérivés disubstitués 151

Chapitre IX - Premier examen des p.benzoquinones dihalogénées et de leurs monoximes O-méthylées 155

1°) Résultats expérimentaux 155
2°) Bref examen des résultats d'ETCHEPARE sur les dihalogénoquinones 157
3°) Oximes O-méthylées des dihalogénoquinones 160

RESUME ET CONCLUSIONS 161

APPENDICES 165

Appendice I - Origine des composés étudiés 167
Appendice II - Résultats expérimentaux 169
Appendice III - Tableau récapitulatif 181

BIBLIOGRAPHIE 183

INTRODUCTION GENERALE

La structure des produits obtenus par oximation des p.benzoquinones n'a pas été facile à déterminer car il s'est posé un problème de tautomérie entre deux formes : en effet on obtient les mêmes composés par oximation d'une quinone ou par nitrosation en para du groupement hydroxyle d'un phénol convenablement substitué (voir par exemple 21, 22 à 40, 46 et 7) . Il a donc fallu tenter de savoir quelle était la forme prépondérante dans l'équilibre tautomère généralement admis

oxime de p.quinone $\rightleftharpoons$ p.nitrosophénol

Ce problème a été tout particulièrement étudié par RAMART-LUCAS (52, 53) au moyen de la spectroscopie d'absorption dans l'ultra violet, et par HODGSON et Coll (22 à 40) pendant près de trente ans, du point de vue purement chimique. HODGSON a cru pouvoir isoler les deux formes, et ce n'est que relativement récemment que HAVINGA et Coll (46) ont montré que les "nitrosophénols" de HODGSON étaient en réalité des produits très différents.

A la suite des travaux de HAVINGA, il se dégage donc que la forme très prépondérante, sinon unique, est l'oxime de p.quinone, résultat confirmé par un premier examen très partiel des spectres d'absorption infra-rouge du à HADZI (20).

Le point de départ du présent travail a été l'examen des possibilité d'existence de l'équilibre tautomère par le calcul très approché des enthalpies de chaque forme au moyen de la méthode classique de combinaisons d'orbitales moléculaires de HUCKEL. Les résultats (7) , que nous ne reprendrons pas ici, de ces calculs montraient que les deux formes avaient des enthalpies voisines aux approximations de calcul près, expliquant par la même leur facile interconversion mais ne permettant pas de conclusions définitives quant à la forme prépondérante.

Nous avons alors entrepris une étude systématique des spectres d'absorption dans l'infra-rouge, avec l'intention de comparer les spectres des "quinones oximes" ou "nitrosophénols" (cette dernière appellation restant la désignation commerciale) avec ceux des dérivés analogues dont la structure oxime est "bloquée" par une méthylation sur l'oxygène du groupe C = N - OH.

Cette étude conduisait nécessairement à l'examen complet de la p.benzoquinone et de ses dérivés substitués pour pouvoir comparer les spectres avec ceux des oximes et oximes O-méthylées qui dérivaient de ces composés.

Il est très vite apparu que la structure quinonique se conservait dans tous les cas et que, la faible solubilité des quinones oximes non méthylées aidant, il était pratiquement impossible de mettre en évidence d'éventuelles traces de p.nitrosophénols.

Nous avons alors entrepris l'étude des dioximes correspondantes (lorsque leur obtention restait possible) et de leurs dérivés mono et di O.méthylés afin d'examiner si les caractères propres au squelette quinonique se conservaient lorsqu'il n'y avait plus de groupements carbonyles. Cette partie de notre travail nous a amenés à préparer une quinzaine de composés nouveaux pour obtenir une série la plus complète possible ([9]).

En possession des spectres d'absorption infra-rouge de près de 50 composés (quinones et leurs diverses oximes, O-méthylées ou pas) pour la région spectrale comprise entre 400 et 4000 cm^{-1}, nous avons rencontré de grandes difficultés non pas à établir de "suites" de fréquences expérimentales sur l'ensemble des corps examinés, mais à donner une interprétation structurale et une attribution certaine de ces suites.

Pour pallier au mieux ces difficultés le calcul des modes normaux de vibration de la p.benzoquinone monoxime et de son dérivé O-méthylé, de la p.benzoquinone dioxime et de son dérivé di O-méthylé a été entrepris. Il nécessitait une détermi-

nation d'un champ de forces de valence de la p.benzoquinone capable de permettre une traduction correcte des résultats expérimentaux concernant ce composé. Nous avons donc été amenés à reconsidérer les résultats obtenus et publiés par ANNO (3) pendant le cours de notre étude. Le champ de forces obtenu pour la p.benzoquinone nous a permis alors d'effectuer les calculs concernant les oximes, et de demander à J.ETCHEPARE (16) d'entreprendre dans sa thèse de Doctorat de 3ème cycle en chimie physique, le calcul des dérivés halogénés des quinones. Les divers résultats obtenus nous permettent de proposer des attributions des fréquences expérimentales à des modes de vibration mieux précisés.

Cette brève introduction précise l'ordre chronologique de notre examen des oximes de la p.benzoquinone, ordre qu'il eu été difficile de respecter dans la rédaction du mémoire mais qui nous parait situer les étapes progressives du travail.

Dans une première partie nous exposerons les renseignements tirés de la confrontation entre résultats des calculs et étude expérimentale des dérivés non substitués (p.benzoquinone et ses oximes). Dans la seconde partie nous tenterons de dégager comment ces renseignements, joints à ceux des calculs d'ETCHEPARE, aident à interpréter les spectres des dérivés substitués, plus particulièrement ceux concernant les dérivés monosubstitués car l'étude de l'influence de la disubstitution ne peut guère être considérée que comme un premier examen.

PREMIERE PARTIE

CALCUL DES MODES NORMAUX DE VIBRATION

ET

INTERPRETATION DES SPECTRES D'ABSORPTION INFRA ROUGE

DES MONO ET DIOXIMES DE LA P. BENZOQUINONE ET DE

LEURS DERIVES O. METHYLES

INTRODUCTION

L'objet essentiel de notre travail est, comme nous l'avons indiqué dans l'introduction générale, l'étude des spectres infrarouges des mono et dioximes de la p. benzoquinone et de quelques uns de ses dérivés substitués, ainsi que des oximes O-méthylés correspondantes.

Pour pouvoir interpréter les spectres des dérivés substitués sur le noyau quinonique, nous avons pensé qu'il était indispensable de posséder une connaissance la plus précise possible des modifications introduites par le remplacement successif d'un, puis de deux groupements carbonyle par des groupements oxime ou méthoxyimine.

Il nous a semblé que cette connaissance ne pourrait être acquise que par la comparaison des résultats expérimentaux avec les résultats des calculs des modes normaux et des fréquences de vibration. Comme nous l'a montré le simple examen des diagrammes moléculaires obtenus par la méthode de HUCKEL ([10]), les structures électroniques des p. benzoquinone oximes (mono ou di) sont bien plus voisines de celle de la p. benzoquinone que cette dernière n'est proche d'un dérivé p. disubstitué du benzène. Par conséquent il était nécessaire de préciser les constantes de force de la p. benzoquinone afin de dériver du champ de force de cette molécule celui des quinones oximes.

les données expérimentales concernant la p. benzoquinone étant déjà nombreuses et relativement bien précisées, nous avons donc tenté de déterminer les constantes de force, ou tout au moins la matrice F de la méthode de WILSON, à partir de ces données. L'analyse de cette tentative constituera le chapitre II, le chapitre I étant réservé à l'examen des travaux antérieurs concernant la p. benzoquinone.

Dans les chapitres suivants, nous exposerons comment l'utilisation du champ de forces ainsi déterminé a permis le calcul des modes normaux et des fréquences des p. benzoquinone oximes (mono et di) et de leurs dérivés

O. méthylés, et nous comparerons les résultats obtenus aux données expérimentales qui constituent également une étude originale. En effet, à notre connaissance, aucun travail spectroscopique d'ensemble n'a encore été effectué sur ces composés : seule la p. benzoquinone monooxime a été examinée très partiellement par HADZI (20) et PHILBROOK (49).

A - ETUDE DE LA PARA BENZOQUINONE

Les spectres de vibrations moléculaires de la p.benzoquinone ont fait l'objet ces dernières années de nombreuses publications.

Le dédoublement anormal de la bande d'absorption infrarouge associée aux groupements carbonyle a été signalé pour la première fois par DESCHAMPS ([15]) au cours d'une étude d'une série de p.quinones polycycliques. L'étude de l'influence du solvant sur les intensités relatives du doublet ne lui permet pas de se prononcer sur l'origine de cette anomalie. ANNO et SADO ([2]), CLAVERIE ([12]) et à leur suite les différents auteurs attribuent à une résonance de Fermi (que DESCHAMPS avait également envisagée sans vouloir conclure), le dédoublement observé. Ce fait expérimental, observé depuis pour bien d'autres composés carbonylés, pose toujours un problème qui sort du cadre de notre étude, mais que nous soulignons au passage car il a une incidence sur le choix des valeurs expérimentales des fréquences. Comme le remarque JONES ([43]) à propos de composés bien différents, il faudrait admettre qu'on a toujours une bande de combinaison voisine de la fréquence associée aux groupements carbonyle, fréquence qui varie dans un intervalle de plus de 100 cm^{-1}. Signalons, en ce qui concerne plus particulièrement la p.benzoquinone, que la deutériation du composé n'a permis ni à PRICHARD ([13, 51]) ni à BECKER et Coll. ([3, 11, 58, 61]) de résoudre le problème.

Les premières tentatives d'attribution de l'ensemble des spectres infra rouge et Raman de la p. benzoquinone ont été faites par ANNO et SADO ([2]) par comparaison avec les résultats relatifs aux p.dideutérobenzène et p. difluorobenzène, puis par CLAVERIE ([12]). Plus récemment, PRICHARD ([50]) a repris cette analyse en y ajoutant l'examen de dérivés dichlorés 2-5 et 2-6.

Enfin, les travaux très récents d'un groupe de chercheurs ayant travaillé en étroite collaboration autour de BECKER ([3, 11, 58, 61]), travaux effectués parallèlement au nôtre, donnent une analyse très complète des spectres de vibration moléculaires de la p. benzoquinone et de ses

dérivés deutériés, étayée pour la première fois par un calcul des modes normaux dû à ANNO ([3]) .

La p. benzoquinone, composé de référence essentiel à notre étude, a donc été déjà l'objet de travaux nombreux que nous allons analyser d'une manière un peu plus détaillée avant d'exposer nos propres résultats.

CHAPITRE I

ANALYSE DES TRAVAUX ANTERIEURS

Tous les auteurs s'accordent pour dire que la molécule de parabenzoquinone est plane et de symétrie D_{2h} (suivant la notation de Schoenflies).

Avant d'entreprendre l'analyse des travaux antérieurs, il nous semble nécessaire de préciser le choix du trièdre de référence, choix dont dépend la définition des sous-groupes de symétrie de la représentation réductible D_{2h}.

Il a été recommandé (62) de choisir pour les molécules planes de symétrie D_{2h} les axes de telle manière que oz soit l'axe correspondant au plus petit moment d'inertie et ox celui qui correspond au plus grand. DAVIES et PRICHARD (13) ont adopté cette convention alors que DESCHAMPS (15) CLAVERIE (12) et STAMMREICH (58) ont pris pour axe oz la perpendiculaire au plan de la molécule et, pour oy la droite passant par les groupements carbonyles. Comme le fait remarquer STAMMREICH, ce dernier choix facilite la comparaison des résultats obtenus concernant la p. benzoquinone et ses dérivés de moindre symétrie (C_{2h} en particulier). C'est la raison pour laquelle nous conservons dans tout ce qui suit cette dernière définition du trièdre de référence.

Dans ces conditions, les trente vibrations (3N-6) de la p. benzoquinone se classent en :

- 21 mouvements dans le plan : $6A_g + 5B_{1g} + 5B_{2u} + 5B_{3u}$

- 9 mouvements hors du plan : $B_{2g} + 3B_{3g} + 2A_u + 3B_{1u}$

Seules les 13 vibrations appartenant aux sous-groupes de symétrie B_{1u}, B_{2u} et B_{3u} sont actives en infra rouge; 15 vibrations sont actives en Raman : ce sont celles des sous-groupes A_g, B_{1g} B_{2g} et B_{3g}. Les deux modes de vibration A_u sont complètement inactifs.

1°) SPECTRES D'ABSORPTION RAMAN

Le spectre Raman partiel de la p.benzoquinone a été obtenu pour la première fois par KOHLRAUSH et Coll. (45). En 1952 STAMMREICH et FORNERIS (57) obtiennent un spectre plus complet (12 raies) mais pour lequel les facteurs de polarisation n'ont pas été déterminés. Les attributions proposées par CLAVERIE (12), DAVIES et PRICHARD (13) notamment, reposent en partie sur les données de STAMMREICH de 1952. Or récemment, dans le cadre de l'ensemble d'études animées par BECKER, STAMMREICH (58) a été conduit à réexaminer le spectre Raman de la p. benzoquinone. Les facteurs de polarisation sont déterminés et le spectre complété. De plus, l'auteur corrige ses résultats antérieurs, en particulier en supprimant la raie située à 932 cm^{-1} (intensité relative 2) fréquence que DAVIES et PRICHARD avaient attribuée à une vibration de déformation hors du plan des (C-H).

Les six vibrations A_g, étant totalement symétriques, doivent être polarisées et intenses. STAMMREICH n'a donc pratiquement pas de difficultés pour situer les fréquences correspondantes.

443 (6) P 770 (6) P 1147 (10) P 1667 (14) P 1686 (9) P
3062 (10) P

(Notons cependant la présence d'une raie relativement intense et polarisée (3) P à 1705 cm^{-1} que STAMMREICH n'attribue à aucune vibra-

tion pas même à une combinaison. Le fait est d'autant plus troublant qu'il existe dans le spectre d'absorption Infra rouge de la p. benzoquinone une bande à 1714 cm^{-1} ($\varepsilon^{a}_{max} = 40$).

2°) SPECTRES D'ABSORPTION DANS L'INFRAROUGE

a) Etat gazeux

En se référant aux travaux de BADGER et ZUMWALT ([4]) on peut déterminer l'allure approchée du contour des bandes d'absorption dans l'infra rouge de la p. benzoquinone. La symétrie de la molécule est telle que les moments principaux d'inertie sont liés par la relation :

$$C = A + B$$

Plusieurs auteurs ([13, 11, 20]) ont déterminé théoriquement le contour de ces bandes suivant la direction des moments de transition. Ils s'accordent pour dire que :

- les vibrations appartenant au sous groupe B_{2u} (moment de transition parallèle à l'axe des y) doivent donner lieu à des bandes du type A (3 branches P Q R d'intensités relatives voisines).

- aux vibrations dont les moments de transition sont parallèles à l'axe des x (B_{3u}) correspondent des bandes d'absorption du type B ne présentant que deux branches P et R séparées par 10 cm^{-1} environ.

- les vibrations dont le moment de transition est parallèle à l'axe oz sont de type C avec une branche Q très intense sur laquelle doivent venir en épaulement les deux autres branches P et R.

Nous avons réexaminé le spectre d'absorption de la p. benzoquinone à l'état de vapeur*. Les résultats, dont les valeurs sont indiquées

*Le spectre d'absorption Infra rouge de la p.benzoquinone à l'état de vapeur a été enregistré au Laboratoire de Spectroscopie infra rouge de la Faculté des Sciences de Bordeaux par Mlle M.T. FOREL que nous remercions de son obligeance.

plus bas, sont en très bon accord avec ceux publiés par DAVIES et PRICHARD ([13]) et BECKER ([11]).

L'examen des spectres de la p. benzoquinone à l'état de vapeur permet de classer les bandes d'absorption suffisamment intenses dans les différents sous-groupes de symétrie auxquels appartiennent les modes de vibration actifs en Infra Rouge.

- α) bandes de type A (B_{2u})

On attend cinq bandes structurées (P, Q, R). On trouve expérimentalement, sans ambiguité, les valeurs suivantes pour la position, en cm^{-1}, du maximum de la branche Q

944 1356 1682

Il est hors de doute qu'une vibration de valence des vibrateurs CH appartient à ce groupe. Elle n'est pas mise en évidence expérimentalement dans le spectre de la p. benzoquinone à l'état de vapeur, mais on sait qu'elle doit donner lieu à une bande d'absorption dans la région de 3060 cm^{-1}.

Enfin, les auteurs précédents, DAVIES et PRICHARD ([13]), BECKER ([11]) s'accordent à placer dans ce sous-groupe la bande faible apparaissant à 729 cm^{-1} en solution et qui est beaucoup trop peu intense pour être décelée en phase vapeur.

Il reste cependant un problème concernant la bande à 1757 cm^{-1} (1714 à l'état dissous) dont CLAVERIE, DAVIES et PRICHARD, BECKER, font une combinaison (entre des fondamentales d'ailleurs différentes) et qui apparait à l'état gazeux avec une structure du type A.

- β) bandes de type B (B_{3u})

Cinq bandes sont attendues sous forme de doublet. Trois d'entre elles sont trouvées sans ambiguité.

(1057 - 1070) (1290 - 1304) (1585 - 1598)

Il faut, comme précédemment pour le sous groupe B_{2u}, ajouter à ces trois valeurs celle correspondant à une vibration de valence CH, soit 3060 cm^{-1} environ.

Les auteurs précédents s'accordent pour situer à 408 cm^{-1} (état dissous) la dernière bande de ce groupe, bande qui est également trop peu intense pour apparaitre à l'état gazeux.

- γ) bandes de type C (B_{1u})

Trois mouvements de symétrie B_{1u} doivent donner lieu à des bandes d'absorption ayant cette structure. Une seule (881 cm^{-1}) apparait très nettement. Les études antérieures montrent que les deux autres bandes doivent être situées à des fréquences plus basses pour lesquelles on n'arrive généralement pas à obtenir de bons spectres à l'état gazeux. Nous verrons dans l'étude de l'état dissous où situer ces bandes.

b) Spectres à l'état dissous

Successivement CLAVERIE ([12]), DAVIES et PRICHARD ([13]) et BECKER ([11]) ont publié le spectre de la p. benzoquinone à l'état dissous. Nous avons également repris cette étude pour la région comprise entre 4000 et 400 cm^{-1} et nous retrouvons, à quelques cm^{-1} près (ordre de variation d'un auteur à l'autre) toutes les fréquences déjà publiées et nous y avons ajouté les fréquences de quelques bandes supplémentaires de très faible intensité (Appendice II).

Nous avons également déterminé les coefficients d'extinction moléculaires apparents pour les maxima (ε_a max). Les valeurs obtenues sont en parfait accord avec celles précédemment publiées par CLAVERIE et BECKER.

On peut signaler que DAVIES et PRICHARD n'ont obtenu certaines bandes faibles qu'à partir d'échantillons solides, alors que ces bandes sont observées à partir des solutions aussi bien par CLAVERIE et BECKER que par nous-mêmes. Les interprétations que DAVIES et PRICHARD en déduisent, en particulier, l'attribution de la bande à 1004 cm^{-1} à une vibration A_u rendue active par effet de cristal, sont donc sujettes à caution.

Les études des solutions permettent en particulier d'obtenir les bandes de fréquence inférieures à 700 cm^{-1} qu'on n'observe généralement pas pour l'état gazeux, en particulier, les bandes à 729 cm^{-1} classée B_{2u}, 408 cm^{-1} classée B_{3u} et 505 cm^{-1} classée B_{2u}.

En outre, une bande de très basse fréquence 108 cm^{-1} a été observée par CHARNEY et BECKER ([11]) et semble correspondre à un mouvement hors du plan (B_{1u}).

3°) CALCUL DES MODES NORMAUX DE VIBRATION

Pour aussi importants que soient les résultats de la seule étude expérimentale, ils ne suffisent cependant pas pour permettre une attribution complète du spectre comme on peut le constater à la lecture des travaux précédant ceux de BECKER et Coll. En effet, les attributions varient souvent d'un auteur à l'autre et restent tributaires de la notion de fréquence de groupe mal adaptée aux études d'un squelette moléculaire même relativement simple.

L'équipe de chercheurs groupée autour de BECKER a largement bénéficié du calcul des modes normaux de vibration effectué en son sein par ANNO ([3]). Ce dernier a d'ailleurs repris à ce sujet, en ce qui concerne les vibrations hors du plan, un travail antérieur qu'il avait réalisé en collaboration avec SADO ([1]) et qui visait alors à déterminer les vibrations relevant du sous groupe A_u susceptibles d'expliquer la structure vibrationnelle de la bande d'absorption dûe aux transitions électroniques située dans la région de 4500 Å.

ANNO a ajouté le calcul des mouvements dans le plan, en utilisant un champ de forces dérivé de celui du benzène. Comme nous l'avons indiqué plus haut, le squelette quinonique nous semble trop différent du noyau benzénique pour qu'un tel choix ne constitue autre chose qu'une première approximation.

Nous reprendrons plus loin, pour les comparer à nos propres résultats, les travaux d'ANNO.

* * *

Il ressort de cette brève analyse des travaux antérieurs que les spectres de vibration moléculaire de la p. benzoquinone, aussi bien par spectrographie infra rouge que Raman sont maintenant connus avec une bonne précision. La structure de symétrie D_{2h} paraissant certaine, il est donc possible d'attribuer sans grand risque d'erreurs les vibrations relevant des sous groupes A_g, B_{1u}, B_{2u}, B_{3u}.

Le premier calcul des modes normaux de vibration effectué par ANNO montre qu'il est important de définir un champ de forces propre à la p. benzoquinone; il parait possible d'en déterminer une valeur approchée à partir des valeurs expérimentales, dans l'hypothèse d'un champ de forces de valence.

CHAPITRE II

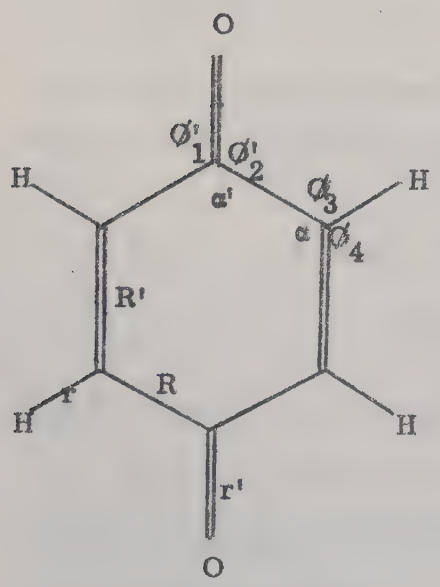
ETUDE DES MODES NORMAUX DE VIBRATION DE LA P. BENZOQUINONE

1°) BREF RAPPEL DES CONDITIONS DE CALCUL **

Nous ne rappellerons ici que les données essentielles intervenant dans le calcul des modes normaux de vibration de la p. benzoquinone.

a) Structure et géométrie

Les calculs ont été conduits en utilisant les valeurs des longueurs de liaisons et des angles déterminés par TROTTER (59) en y ajoutant la longueur généralement admise de 1,084 Å pour les liaisons CH, supposées par ailleurs situées sur la bissectrice extérieure des angles du cycle.



C = O	: $r'_1 = r'_4$	= 1,222 Å
C = C	: $R'_2 = R'_5$	= 1,322 Å
C - C	: $R_1 = R_3 = R_4 = R_6$	= 1,477 Å
C - C = O	: $\emptyset'_1 = \emptyset'_2 = \emptyset'_7 = \emptyset'_8$	= 121°06'
C - C - H	: $\emptyset_3 = \emptyset_4 = \ldots\ldots$	= 119°27'
C - C(=O) - C	: $\alpha'_1 = \alpha'_4$	= 117°48'
C - C = C	: $\alpha_2 = \alpha_3 = \alpha_5 = \alpha_6$	= 121°06'

** Les détails complets des conditions de détermination du champ de force de la p. benzoquinone à partir des résultats expérimentaux sont exposés dans la thèse de 3ème cycle de J. ETCHEPARE dont M. le Professeur DESCHAMPS a bien voulu nous confier la direction et qui porte sur l'application du champ de force ainsi déterminé à l'étude des dérivés deutériés et halogénés de la p. benzoquinone. Un article est également en cours de publication.

b) Méthode

Les calculs ont été effectués dans le formalisme classique de WILSON (60). Les matrices G ont été construites à partir des Tables de DECIUS (14). Le choix des coordonnées internes a été effectué de la manière suivante :

- dans le plan

Afin de faciliter les notations, nous avons convenu de noter r, α .... les variations Δr $\Delta\alpha$ etc...
Pour les déformations dans le plan des groupements carbonyle et CH, nous avons posé :

C=O $\beta'_1 = 1/2 (\phi'_1 - \phi'_2)$

CH $\beta_2 = 1/2 (\phi_3 - \phi_4)$

- Hors du plan

Pour décrire les mouvements hors du plan, nous avons utilisé quatre types de coordonnées, le plan de référence étant celui de la molécule.

, déformation des groupements carbonyle : γ'_1 et γ'_4

, déformation des groupements CH : $\gamma_2 \gamma_3 \gamma_5 \gamma_6$

, Torsion des liaisons simples : $\delta_1 \delta_3 \delta_4 \delta_6$

, Torsion des liaisons doubles : $\delta'_2 \delta'_5$

A partir du tableau de caractère du groupe de symétrie D_{2h} et des représentations réductibles des coordonnées internes on peut déterminer dans quel type de mouvement interviennent chacun des vibrateurs. (60)

r'	$A_g + B_{2u}$	
r	$A_g + B_{1g} + B_{2u} + B_{3u}$	
R'	$A_g + B_{3u}$	
R	$A_g + B_{1g} + B_{2u} + B_{3u}$	
α'	$A_g + B_{2u}$	
α	$A_g + B_{1g} + B_{2u} + B_{3u}$	
β'	$B_{1g} + B_{3u}$	
β	$A_g + B_{1g} + B_{2u} + B_{3u}$	
γ'		$B_{3g} + B_{1u}$
γ		$B_{2g} + B_{3g} + A_u + B_{1u}$
δ'		$B_{3g} + A_u$
δ		$B_{2g} + B_{3g} + A_u + B_{1u}$

Tableau I

Soit au total pour les mouvements du plan :

$$7\,A_g + 5\,B_{1g} + 6\,B_{2u} + 6\,B_{3u}$$

et

$$2\,B_{2g} + 4\,B_{3g} + 3\,A_u + 3\,B_{1u}$$

pour les mouvements hors du plan.

Or comme nous l'avons indiqué, il y a trente vibrations (3N-6) réparties de la façon suivante :

$$6\,A_g + 5\,B_{1g} + 5\,B_{2u} + 5\,B_{3u}$$

$$B_{2g} + 3\,B_{3g} + 2\,A_u + 3\,B_{1u}$$

ce qui implique que les coordonnées internes choisies ne sont pas toutes linéairement indépendantes.

Il doit exister en effet six relations linéaires (six "coordonnées surabondantes"), une dans chacun des sous groupes A_g B_{2u} B_{3u} B_{2g} A_u et B_{1u}.

L'existence d'une dépendance linéaire entre coordonnées internes pour un sous groupe de symétrie déterminé entraine qu'une des colonnes de la matrice (G) correspondante peut s'exprimer par une combinaison linéaire d'autres colonnes : en effet, on ne peut dire à priori quelle sera la "coordonnée surabondante". La matrice (G) n'est pas régulière et la diagonalisation de la matrice (H) = (G) (F) donne alors une valeur propre Λ nulle.

L'obtention d'une fréquence nulle permet, comme le signale NAKAMOTO ([48]) de vérifier la construction de G lorsque la coordonnée redondante n'a pas été éliminée.

Nous avons construit les coordonnées de symétrie à partir des combinaisons linéaires des coordonnées internes de même nature ([60])

$$S = N \sum_R \chi^{(\gamma)}_R \, R \, S_i$$

c) Détermination de la matrice F

Chaque fois que l'on se propose de calculer un champ de force, on se heurte à des difficultés majeures qui font que, théoriquement il est extrêmement difficile, partant de données expérimentales aussi nombreuses soient-elles, de le déterminer intégralement.

D'une part, même lorsqu'on se place dans l'hypothèse d'une fonction potentielle harmonique, le nombre de constantes de forces à déterminer, donc d'inconnues, est supérieur au nombre de fréquences observées pour une molécule.

D'autre part, il ne faut pas oublier que les fréquences observées sont perturbées du fait de l'anharmonicité de la fonction potentielle, anharmonicité dont on ne tient pas compte dans la méthode de calcul.

On peut cependant, en faisant certaines approximations et tout en restant dans le cadre d'hypothèses raisonnables, réduire le nombre d'inconnues en supposant par exemple que certaines constantes d'intéraction sont négligeables vis-à-vis des constantes de forces principales.

Nous avons donc tenté, dans le cadre de ces approximations, d'établir pour la p. benzoquinone un champ de force de valence qui permette de rendre compte du spectre d'absorption expérimental.

La symétrie D_{2h} de la molécule nous autorise à scinder le problème en autant de matrices que de sous groupes de symétrie.

Dans une première étape du calcul, nous avons admis que les intéractions étaient faibles, ce qui conduit à écrire que les termes diagonaux correspondant à une coordonnée interne déterminée sont identiques pour les différentes matrices F quelle que soit la combinaison linéaire imposée par la symétrie du mouvement. Cette hypothèse réduit évidemment le nombre d'inconnues.

A partir de cette hypothèse, pour déterminer le champ de force de la p. benzoquinone, nous avons utilisé une méthode itérative classique (60) basée sur le fait que les vecteurs propres (L) ** du système

$$(G)\,(F)\,(L) = (L)\,(\Lambda)$$

varient peu lorsque des perturbations du premier ordre interviennent sur (F).

Ayant déterminé un champ de force (F_o) tel que le système (L_o) soit voisin de (L), on peut avoir une meilleure approximation (F_1) de (F)

$$(F_1) = (L'_o{}^{-1})\ (\Lambda)\ (L_o{}^{-1})$$

où (Λ) représente le système des fréquences expérimentales.

** Nous conviendrons de représenter par (A) toute matrice (carrée ou rectangulaire) et tout vecteur (ligne ou colonne) formés d'éléments A_{ij}

D'après ce que nous venons d'énoncer, F_1 doit être voisin de F_o. Lorsque F_o est bien choisi, il y a convergence après un nombre réduit d'itérations.

α) Mouvements dans le plan

L'analyse des résultats expérimentaux faite dans le chapitre I conduit à attribuer avec une quasi certitude les fréquences correspondant aux sous groupes A_g B_{2u} B_{3u} (valeurs en cm^{-1} correspondant à l'état dissous).

A_g (6)	B_{2u} (5)	B_{3u} (5)
443	729	408
770	944	1070
1147	1359	1304
1667	1668	1594
1686	3064	3064
3062		

Il manque les 5 vibrations B_{1g} que nous n'utiliserons que pour tester la validité des matrices (F) obtenues.

Dans un premier stade de calcul (approximation O) nous avons employé pour le sous groupe A_g un champ de forces (F_o) diagonal en prenant pour constantes de force principales les valeurs généralement admises pour les vibrateurs considérés.

En fait, dès la première itération on peut voir que certaines constantes d'intéraction ne peuvent être négligées, c'est le cas notamment des constantes intervenant entre les groupements carbonyles et les liaisons du cycle.

Le champ (F) ainsi déterminé est reporté simultanément dans les équations des mouvements de symétrie B_{2u} et B_{3u} pour lesquels on doit, dans la mesure où (F) est correct, trouver pour les fréquences des mouvements des valeurs proches de celles données par l'expérience.

La comparaison des résultats obtenus après itérations sur (F) dans B_{2u} et B_{3u} permet d'améliorer à nouveau le champ de forces([16]).

L'étude des modes de vibration B_{1g} avec la matrice potentielle ainsi définie permet de vérifier la validité du calcul.

Les résultats obtenus pour les constantes de forces principales et d'intéraction sont rassemblés dans le tableau II simplifié en tenant compte des symétries évidentes.

	r'_1	r'_4	r_2	r_3	r_5	r_6	R'_2	R'_5	R_1	R_3	R_4	R_6	α'_1	α'_4	α_2	α_3	α_5	α_6	β'_1	β'_4	β_2	β_3	β_5	β_6
r'_1	9,85						-0,70		0,25				-0,30								-0,18			
r_2			5,05																					
R'_2							6,75	0,35	0,21			0,07				-0,28			-0,20		0,07			
R_1									4,40	0,35		0,50	-0,14		-0,20				-0,25		0,15			
α'_1													2		0,45									
α_2															2									
β'_1																			1,85					
β_2																					0,96	-0,06		

Tableau II

Valeur numérique des constantes de force (mouvement dans le plan).

Le choix des unités est le suivant :

constante de force de liaison	: 10^5	dyne/cm
constante de déformation des angles	: 10^{-11}	erg
constante d'intéraction liaison-angle	: 10^{-3}	dyne

β) Mouvements hors du plan

Rappelons qu'il existe 9 mouvements de déplacement des atomes

$$2\,A_u \qquad 1\,B_{2g} \qquad 3\,B_{3g} \qquad 3\,B_{1u}$$

Les trois fréquences correspondant aux mouvements de symétrie B_{1u} peuvent être situées sans trop de difficulté

$$B_{1u} = 882\ cm^{-1} \qquad 508\ cm^{-1} \qquad 108\ cm^{-1}$$

Pour le sous groupe B_{2g}, il n'existe qu'un seul mouvement, celui qui correspond à la déformation hors du plan des vibrateurs C-H.

Les fréquences de vibration correspondant à ce mouvement pour la p. benzoquinone et son dérivé tétradeutérié sont reliées par la relation

$$\frac{\nu_1}{\nu_2} = \frac{\sqrt{G_1}}{\sqrt{G_2}} = 1,29$$

STAMMREICH a retenu la raie à 745 cm^{-1} pour le sous groupe B_{2g}. Son choix peut être justifié si l'on considère que les deux seules possibilités sont les suivantes :

p. benzoquinone H_4	p. benzoquinone D_4	Rapport
745 cm^{-1} (1,5)	574 cm^{-1} (1,5)	1,29
835 cm^{-1} (f)	689 cm^{-1} (f)	1,21

La fréquence du mouvement de symétrie B_{2g} étant déterminée, nous pouvons en déduire la valeur de la combinaison linéaire des constantes de force et d'intéraction des C-H

$$\gamma_2^2 + \gamma_2\gamma_3 + \gamma_2\gamma_6 + \gamma_2\gamma_5$$

Il nous a semblé raisonnable de négliger les constantes d'intéraction $\gamma_2\,\gamma_6$ et $\gamma_2\,\gamma_5$ (vibrateurs CH de part et d'autre du groupement carbonyle).

La valeur alors calculée du terme diagonal (constante de force de déformation hors du plan du vibrateur CH plus l'intéraction $\gamma_2\,\gamma_3$ des deux CH contigus) est de : $0,31.10^{11}$ ergs

Dans la mesure où il est possible de négliger $\gamma_2\ \gamma_6$ et $\gamma_2\ \gamma_5$, cette valeur peut être utilisée comme terme diagonal de la matrice F du sous groupe B_{1u}. Des itérations successives pour ce sous groupe par la méthode déjà décrite pour l'étude des mouvements dans le plan permettent alors de retenir le champ de forces suivant :

	γ'_1	γ'_4	γ_2	γ_3	γ_5	γ_6	γ'_2	γ'_5	γ_1	γ_3	γ_4	γ_6
γ'_1	0,34		-0,03									
γ_2			0,35	-0,04			0,20		-0,04			
γ'_2							0,52					
γ_1									0,14			

Tableau III

Toutes les constantes de déformation sont exprimées en 10^{-11} erg

2°) RESULTATS

a) Fréquences

Les tableaux IV et V donnent les résultats obtenus à partir du champ de forces ainsi déterminé et permettant la comparaison avec les valeurs calculées par ANNO ([3]) et les valeurs expérimentales.

Tableau IV : Mouvements dans le plan

Sous groupe de symétrie	Valeurs expérimentales en cm^{-1}	Valeurs calculées (en cm^{-1})	
		Présent Travail	ANNO Essai II "Improved"
A_g	3062	3062	3064
	1684	1708	1665
	1668	1663	1621
	1147	1125	1147
	770	772	(770)
	443	445	458
B_{1g}	3062	**3062**	3045
	1392	1400	1582
	1211	1226	1306
	600	604	684
	476	517	447
B_{2u}	3064	3061	3072
	1668	1657	(1668)
	1359	1359	1446
	944	949	1040
	729	708	777
B_{3u}	3064	3060	3083
	1594	1598	(1592)
	1304	1310	**1342**
	1070	1070	1155
	408	403	(408)

Dans ce tableau, les valeurs données entre parenthèses pour les résultats de ANNO sont les fréquences sur lesquelles l'auteur a ajusté son calcul. Les valeurs expérimentales pour A_g et B_{1g} sont celles de STAMMREICH. Les valeurs des fréquences Infra Rouge (B_{2u} et B_{3u}) sont celles que nous avons obtenues pour l'état dissous.

Tableau V : Mouvements hors du plan

Sous groupe de symétrie	Valeurs expérimentales en cm^{-1}	Valeurs Calculées (en cm^{-1})	
		Présent Travail	ANNO et SADO
A_u	-	479	403
	-	840	962
B_{1u}	108 (1)	103	98
	502 (3)	523	533
	879 (3)	856	871
B_{2g}	745 (2)	745	839
B_{3g}	241 (2)	252	243
	794 (2)	744	790
	998 (2)	967	959

(1) Valeurs de BECKER

(2) Valeurs de STAMMREICH

(3) Nos valeurs

b) Répartition des énergies potentielles

L'énergie potentielle V de toute la molécule pour une vibration normale Q_N est donnée par l'expression :

$$V = 1/2\, Q^2_N \sum_{ij} F_{ij}\, L_{iN}\, L_{jN}$$

Le produit $F_{ij}\ L_{iN}\ L_{jN}$ représente la distribution d'énergie potentielle sur chaque coordonnée interne de symétrie.

Les produits pour lesquels $i \neq j$ sont généralement négligeables vis-à-vis des termes diagonaux ($i = j$).

Aussi ne considère-t-on généralement que les termes en $F_{ii} \cdot L_{iN}^2$.

Dans ces conditions, la contribution de chaque coordonnée interne S_i à l'énergie potentielle totale V_N d'une coordonnée normale Q_N peut être définie par le rapport

$$\frac{F_{ii} L_{iN}^2}{\sum F_{ii} L_{iN}^2}$$

Lorsque la contribution d'une coordonnée interne S_i à l'énergie totale V_N est vraiment prépondérante, on peut attribuer la vibration de fréquence γ_N au vibrateur correspondant à cette coordonnée interne.

Si, au contraire, l'énergie potentielle V_N est répartie sur plusieurs coordonnées internes, on dit qu'il y a couplage.

Nous avons calculé pour la p. benzoquinone les pourcentages représentant la contribution énergétique de chaque coordonnée interne qui nous paraissent indispensables pour proposer des attributions et que ANNO n'a pas donnés dans son article. Les résultats sont consignés dans les tableaux VI et VII.

Tableau VI : Mouvements dans le plan

Sous Groupe A_g									
Expérimental	Valeurs calculées	C=O	C-H	C=C	C-C	α', α	β(CH)	β(C=O)	Attributions
3062	3063		99						ν CH
1684	1708	13		37	16	17	18		cycle (νC=C)
1668	1663	76		13	3	4	4		ν C=O
1147	1125	19		2	3		76		β(CH)
770	772	6		5	76	8	5		cycle (νC-C)
443	445	9		17		74			cycle
Sous Groupe B_{1g}									
Expérimental	Valeurs calculées		C-H		C-C	α', α	β(CH)	β(C=O)	Attributions
3062	3062		99						ν CH
1392	1400				46	23	23	7	cycle (ν C-C)
1211	1226				9	4	76	10	β (CH)
600	604				25	61		13	cycle
476	517				20			80	β (CO)
Sous Groupe B_{2u}									
Expérimental	Valeurs calculées	C=O	C-H		C-C	α', α	β(CH)		Attributions
3064	3061		99						ν CH
1668	1657	73			13	12	2		ν C=O
1359	1359	4			14	10	72		β (CH)
944	949				21	58	21		cycle
729	708	11			19	67	3		cycle
Sous Groupe B_{3u}									
Expérimental	Valeurs calculées		CH	C=C	C-C	α', α	β(CH)	β(C=O)	Attributions
3064	3060		99						ν CH
1594	1598			55	10		32		cycle (ν C=C)
1304	1310				66	5	11	18	cycle (ν C-C)
1070	1070			28	4	6	54	7	β (CH)
408	402			1	11	2		75	β (C=O)

Tableau VII - Mouvements hors du plan

Sous Groupe A_u						
Expérimental	Valeurs calculées		γ (CH)	δ'(C=C)	δ(C-C)	Attributions
-	840		88	10	2	γ CH
-	479		11	78	11	cycle
Sous Groupe B_{1u}						
Expérimental	Valeurs calculées	γ (C=O)	γ (CH)		δ(C-C)	Attributions
882	856	19	70		10	γ CH
506	523	50	30		20	γ C=O
108	103	29	4		67	cycle
Sous Groupe B_{2g}						
Expérimental	Valeurs calculées		γ (CH)			Attributions
745	745		100			γCH
Sous Groupe B_{3g}						
Expérimental	Valeurs calculées	γ(C=O)	γ(CH)	δ(C=C)	δ(C-C)	Attributions
998	967	9	49	28	14	γCH ou cycle
798	744	15	59	17	8	
241	252	43	14	25	13	γC=O

3°) DISCUSSION DES RESULTATS et CONCLUSIONS

Nous proposons pour la p. benzoquinone un champ de forces de valence établi à partir des données expérimentales.

Comme on peut en juger par l'analyse des tableaux II et III l'ordre de grandeur proposé pour les diverses constantes de force est proche des valeurs moyennes trouvées dans la littérature. Seule la constante d'intéraction entre les liaisons C=O et C=C ($k = -0,7.10^{-5}$ dyne cm^{-1}) peut paraître un peu élevée surtout si on la compare à celle intervenant entre les C=O et C-C: $k = 0,25.10^{-5}$ dyne cm^{-1}. Nous avons cependant retrouvé les mêmes valeurs en effectuant des itérations à partir du champ de forces proposé par ANNO.

L'examen des résultats obtenus pour B_{1g}, sous groupe pour lequel nous avons employé sans modification le champ de forces déterminé à partir de l'étude des mouvements de A_g, B_{2u} et B_{3u} montre que l'accord entre l'expérimental et le calcul est bon.

ETCHEPARE ([16]) a pu montrer que le transfert sans modification du champ de forces de la p. benzoquinone sur les dérivés deutériés donnait aussi d'excellents résultats.

Ces deux remarques tendant à prouver la validité du système de constantes de force que nous proposons pour la p. benzoquinone et que nous avons utilisé pour l'étude des monooximes et dioximes.

L'analyse de la distribution d'énergie potentielle (D.E.P.) sur l'ensemble des coordonnées internes permet de définir la nature d'une vibration donnée.

Ayant déterminé la contribution de chaque coordonnée interne aux différents mouvements de la molécule, nous allons pouvoir suivre l'évolution des vibrations moléculaires dans la série de composés que nous nous proposons d'étudier : p. benzoquinone, p. benzoquinone monooxime et dioxime, dérivés qui possèdent tous un squelette quinonique qui fait de cette famille une série très homogène.

Dans ce but, nous analyserons les différentes matrices "énergie potentielle" de la p. benzoquinone en essayant de mettre en évidence les "couplages" essentiels qui interviennent entre les différentes coordonnées internes.

a) Mouvements dans le plan

- Vibration de valence des C-H

Toutes les vibrations de valence des C-H sont "pures" puisqu'elles interviennent pour plus de 98% dans la répartition de l'énergie potentielle. De plus, nos calculs laissent supposer que les quatre vibrations νCH ne sont pas différenciées (3063, 3063, 3061 et 3060 cm^{-1}). Aucune conclusion définitive ne peut être tirée de ce résultat qui traduit simplement l'hypothèse, faite pour le calcul, de constantes d'intéraction nulles entre les C-H.

- Vibrations de valence des groupements carbonyle

Il est logique d'attribuer à ces deux mouvements les deux fréquences calculées 1668 cm^{-1} et 1657 cm^{-1} des sous-groupes A_g et B_{2u} (76% et 73% de l'énergie potentielle). La vibration symétrique, correspondant à la fréquence la plus élevée est couplée avec les vibrateurs C=C tandis que le mouvement antisymétrique fait intervenir les autres coordonnées internes du cycle (C-C α' et α).

- Vibration du cycle quinonique

Quatre coordonnées internes C=C, C-C, α' et α différentes interviennent dans les vibrations du cycle. Ces vibrateurs ne peuvent être individualisés : en effet, les différents éléments qui constituent le cycle ne sont pas linéairement indépendants trois relations $f_1(\alpha, \alpha') = 0$ $f_2(R, \alpha' \alpha) = 0$ et $f_3(R', R, \alpha) = 0$ existent respectivement pour les trois sous-groupes A_g B_{2u} et B_{3u}). On peut remarquer cependant que les deux fréquences à 1708 et 1598 cm^{-1} correspondent plus spécialement aux vibrations de valence des liaisons C=C (40 et 56 % de l'énergie potentielle). Remarquons

que dans le spectre Raman le "vibrateur C=C" est caractérisé par une raie dont la fréquence (1684 cm^{-1}) est plus élevée que celle correspondant au mouvement symétrique du groupement carbonyle (1668 cm^{-1}). STAMMREICH ([58]) fait d'ailleurs la même constatation. Parmi les autres vibrations du cycle trois d'entre elles ont un caractère "C-C" très marqué :

Fréquence calculée	Fréquence Expérimentale	Energie potentielle (en %)
772 cm^{-1} (A_g)	770 cm^{-1}	76
1310 cm^{-1} (B_{3u})	1304 cm^{-1}	66
1400 cm^{-1} (B_{1g})	1392 cm^{-1}	45

- Déformations planes des C-H

Sur 21 fréquences, les déformations ß (CH) interviennent huit fois avec un pourcentage d'énergie potentielle égal ou supérieur à 17%. Quatre mouvements cependant, un dans chaque groupe, sont attribuables plus spécialement aux déformations des CH.

Fréquence calculée (en cm^{-1})	Fréquence expérimentale (en cm^{-1})	Energie potentielle (en %)
1125 (A_g)	1147	76
1226 (B_{1g})	1211	76
1359 (B_{2u})	1359	72
1070 (B_{3u})	1070	54

- Déformations planes des C=O

Les fréquences calculées 517 cm^{-1} (B_{1g}) et 402 cm^{-1} (B_{2u}) (expérimentalement 476 cm^{-1} et 408 cm^{-1}) peuvent être attribuées au mouvement de

déformation de la liaison carbonyle qui intervient pour 80 et 75 % de l'énergie potentielle.

Dans ces mouvements, le groupement C=O entraîne une légère déformation du cycle principalement au niveau des liaisons C-C.

b) Mouvements hors du plan

Les résultats du calcul des fréquences pour les vibrations des mouvements hors du plan sont en assez bon accord avec les attributions expérimentales proposées par BECKER ([11]). Pour le sous-groupe A_u dont les vibrations sont totalement inactives en I.R. et Raman nous ne pouvons évidemment pas discuter les valeurs obtenues. Pour les autres sous-groupes il est difficile de trouver des fréquences caractéristiques d'un vibrateur déterminé, la plupart des mouvements faisant intervenir toutes les coordonnées internes.

Seules les déformations hors du plan des vibrateurs CH sont individualisées :

Déformation hors du plan des C-H

Fréquence calculée (en cm^{-1})	Fréquence expérimentale (en cm^{-1})	Energie potentielle (en %)
840 (A_u)	-	88
856 (B_{1u})	879	70
745 (B_{1g})	745	100
744 (B_{3g})	794	60

Il semble que l'on puisse attribuer plus spécialement aux mouvements de déformation des groupements carbonyles les vibrations auxquelles correspondent les deux fréquences expérimentales 523 cm^{-1} (B_{1u}) et 256 cm^{-1} (B_{3g}).

Toutes les autres vibrations correspondent à des mouvements de l'ensemble de la molécule. Il ne faut pas oublier que, comme pour les mouvements dans le plan, les coordonnées internes choisies pour définir le mouvement ne sont pas indépendantes : les torsions δ' (C=C) et δ(C-C) sont liées par trois relations linéaires.

x x
x

La détermination d'un champ de forces approché par la méthode itérative utilisée, en ne conservant les constantes d'intéraction (termes non diagonaux) qui s'introduisent que lorsqu'elles possèdent des valeurs appréciables comparées à celles des constantes de force principales (termes diagonaux), permet donc d'obtenir, des valeurs calculées en bon accord avec les fréquences expérimentales de la p.benzoquinone. On peut remarquer dans les tableaux IV et V que cet accord est bien supérieur obtenu par ANNO; en particulier pour les mouvements dans le plan l'écart moyen est d'environ 9 cm^{-1} et l'écart maximum de 41 cm^{-1} contre les valeurs respectives de 42 cm^{-1} et 190 cm^{-1} pour les résultats d'ANNO.

B - ETUDE DES MONO ET DIOXIMES DE LA P. BENZOQUINONE

A notre connaissance, aucun calcul des modes normaux de vibration des oximes de la p.benzoquinone n'a jamais été entrepris et une étude expérimentale partielle n'existe que pour la p.benzoquinone monoxime ([20, 49]).

Nous exposerons tout d'abord comment le champ de forces déterminé pour la p.benzoquinone a été utilisé sans changements notables (aux modifications près duex au remplacement d'un groupe C=O par un groupement C=NOH ou $C=N-OCH_3$ dans les monoximes, et à la répétition de cette transformation dans les dioximes) pour le calcul des fréquences des oximes et des répartitions d'énergie potentielle correspondantes.

Comme les modifications introduites ne possèdent qu'un caractère approximatif, nous avons préféré attribuer, par une étude purement expérimentale portant sur une trentaine de composés, les fréquences, relativement très fixes en position, dont l'existence est due à la présence des groupes =N-OH et $=N-OCH_3$. Cet examen fait l'objet d'un chapitre particulier.

Ces attributions faites nous avons pu porter l'accent, dans le dernier chapitre, sur les fréquences caractéristiques de l'existence d'un noyau quinonique, en analysant l'influence exercée par le changement d'un groupe carbonyle en groupement oxime ou méthoxyimine.

CHAPITRE III

CALCUL DES MODES NORMAUX DE VIBRATION DES MONO ET DIOXIMES DE LA P. BENZOQUINONE

1°) CONDITIONS DE CALCUL

a) Monooximes de la p. benzoquinone

- α) Structure et géométrie

A notre connaissance, la structure de la p. benzoquinone oxime n'a jamais été déterminée. Par contre, ROMERS (55) a étudié par diffraction aux Rayons X deux dérivés substitués : la chloro-2 méthyl-5 p. benzoquinone oxime et la chloro-3 p. benzoquinone oxime-4.

L'examen des résultats obtenus par ROMERS montre que les liaisons C=N et NO sont très sensibles aux substitutions sur le squelette quinonique, ce qui se traduit par des variations relativement importantes des longueurs de liaisons.

Il était difficile de sélectionner "à priori" les valeurs correspondant à l'un ou l'autre des deux dérivés substitués pour caractériser des dérivés non substitués. Aussi avons-nous choisi des valeurs approchées qui ne sont pas en contradiction avec ces résultats :

CN = 1,29 Å	CNO = 113°
NO = 1,31 Å	NOH = 113°
OH = 0,96 Å	

Nous n'avons modifié aucune des valeurs concernant le reste du squelette quinonique, c'est-à-dire que nous avons conservé les valeurs de TROTTER ([59]).

Pour les dérivés o.méthylés nous avons assimilé le groupement CH_3 à un point matériel de masse 12, conservé la longueur de 1,31 Å pour la liaison N-O et adopté pour la liaison O-C la valeur généralement indiquée pour les esters, soit 1,43 Å.

Les résultats de ROMERS indiquent que les dérivés substitués de la p. benzoquinone oxime possèdent, aux erreurs expérimentales près, un plan de symétrie. Nous avons admis de même que la p. benzoquinone oxime et la p. benzoquinone dioxime étaient planes.

- β) Coordonnées internes

. Dans le plan

Nous avons conservé les coordonnées internes ainsi que les notations déjà choisies pour la p. benzoquinone. Pour le groupement C=N-CH quatre coordonnées internes supplémentaires sont nécessaires

Mouvements de valence		Mouvements de déformation	
N-O	t_1	C=N-O	ω_1
OH ou OC	t_2	NOH	ω_2

. Hors du plan

Les coordonnées internes de déformation hors du plan ainsi que les notations adoptées pour la b. benzoquinone ont été conservées. Deux coordonnées supplémentaires ont été introduites :

T_1 : angle dièdre des plans H-O-N et O-N=C

T_2 : angle dièdre des plans O-N=C et N=C-C

Le plan de référence étant toujours celui de la molécule.

- γ) Symétrie

La p. benzoquinone oxime appartient au sous groupe de symétrie C_s. Les 36 vibrations (3N-6) vont se séparer en 25 mouvements dans le plan (A') et 11 hors du plan (A'').

Comme pour la p. benzoquinone, nous aurons dans le calcul 6 "coordonnées surabondantes", 3 dans chacun des mouvements de symétrie A' et A".

- δ) Champ de forces

. Mouvements dans le plan

A l'exception de la constante de force du vibrateur C=O, le champ de forces de la p. benzoquinone a été reporté dans le calcul des modes normaux de vibration de la p. benzoquinone oxime. En effet, la constante de force du groupement carbonyle de la p. benzoquinone a été prise égale à $9,85.10^{-5}$ dynes.cm^{-1}, et une première étude nous a montré que les couplages du C=O dans la p. benzoquinone et dans l'oxime sont analogues. Cependant, la fréquence C=O varie de 22 cm^{-1} (1671 cm^{-1} pour 1649 cm^{-1}) lorsqu'on passe de l'oxime à la p. benzoquinone. L'examen des diagrammes moléculaires de la p. benzoquinone et de l'oxime peut justifier une variation de la constante de force du groupement carbonyle. On note en effet une nette différence dans les indices de liaison $p_{C=O}$

	P. benzoquinone	P. benzoquinone oxime
$p_{C=O}$	0,856	0,824

La densité électronique sur le groupement carbonyle diminue et il est donc raisonnable d'envisager parallèlement une variation de la constante de force dont la valeur est alors estimée à $9,50.10^{-5}$ dyne cm^{-1}.

Nous avons tenu compte de la présence du C=N-OH (ou $C=N-OCH_3$) en introduisant six nouvelles constantes de force (les constantes d'intéraction étant négligées), trois pour les liaisons C=N N-O et OH, trois pour les déformations des angles C-C=N et C=N-O et N-O-H.

A notre connaissance, aucun calcul de modes normaux de vibration par la méthode de WILSON n'avait jamais été entrepris sur les oximes même simples. La présence de la liaison C=N donne lieu à des bandes d'absorption infra rouge très peu intenses, ce qui ne facilite pas l'étude expérimentale de ce vibrateur.

Aussi n'existe-t-il pratiquement aucune donnée permettant de fixer la valeur même approximative de la constante de force $k_{C=N}$.

Si l'on compare les oximes aux cétones ou aldéhydes dont elles dérivent, on remarque que la fréquence de vibration " ν C=N" est environ 50 à 60 cm^{-1} plus basse que celle du groupement carbonyle correspondant.

Acétone	1718 cm^{-1}	Acétoxime	1666 cm^{-1}
Acétaldéhyde	1720 cm^{-1}	Acétaldoxime	1660 cm^{-1}
Acétophénone	1690 cm^{-1}	Acétophénone oxime	1630 cm^{-1}

Des calculs actuellement en cours au laboratoire ([51]) montrent dans le cas particulier de l'acétone et l'acétoxime que les vibrations de valence C=O et C=N sont relativement peu couplées et que les couplages qui interviennent sont de même nature dans les deux cas. Il semble logique d'étendre ce résultat à tous les couples de cétones (ou aldéhydes) et oximes qui en dérivent.

L'abaissement de fréquence du mouvement de valence C=X quand on passe d'un dérivé carbonylé à l'oxime correspondante doit être dû à un abaissement de la constante de force.

Les premiers résultats obtenus pour l'acétone et l'acétoxime confirment ces conclusions. On obtient pour les constantes de force :

$$k_{C=O} = 10 \cdot 10^{-5} \text{ dyne.cm}^{-1}$$

$$k_{C=N} = 9 \cdot 10^{-5} \text{ dyne.cm}^{-1}$$

Nous avons admis que cette différence était conservée lorsqu'on passait aux dérivés quinoniques.

La constante de force du groupement carbonyle de la p.benzoquinone oxime étant fixée à :

$$k_{C=O} = 9,5.10^{-5} \text{ dyne.cm}^{-1}$$

$k_{C=N}$ a été prise égale à : $k_{C=N} = 8,5.10^{-5}$ dyne.cm^{-1}

Les valeurs des autres constantes de force utilisées sont rassemblées dans le tableau qui suit :

NO	$3,8.10.10^{-5}$	dyne.cm^{-1}	CNO	$2,0.10^{-11}$	ergs
OH	$7,1.10^{-5}$	dyne.cm^{-1}	NOH	$0,8.10^{-11}$	ergs
OC	$4,7.10^{-5}$	dyne.cm^{-1}	NOC	$2,0.10^{-11}$	ergs

Pour les mouvements dans le plan du groupement =N-OH nos calculs donnent des fréquences de vibration en assez bon accord avec les résultats expérimentaux, ce qui permet de supposer que les valeurs choisies pour les constantes de forces ne sont pas abérrantes. Pour le groupement =N-OCH_3, nous pourrons voir plus loin que des problèmes se posent qui ne résident peut être pas uniquement dans le choix des constantes de forces, mais aussi dans celui de constantes d'intéraction.

. Mouvements hors du plan

Pour toutes les constantes de déformation du squelette quinonique, nous avons conservé les valeurs déjà trouvées pour la p. benzoquinone.

Nous avons adopté pour la déformation du C=N hors du plan une valeur légèrement inférieure à celle du C=O, soit $0,30.10^{11}$ ergs au lieu de $0,34.10^{11}$ ergs.

Pour les deux déformations des angles dièdres déjà définis, nous avons pris respectivement :

$T_1 = 0,30.10^{11}$ ergs $\qquad T_2 = 0,22.10^{11}$ ergs

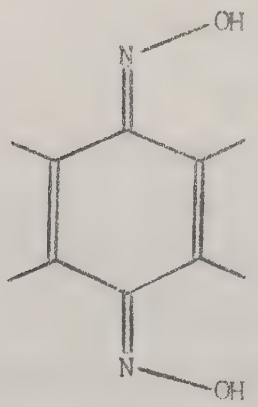
b) Dioximes de la p. benzoquinone

Les calculs ont été faits pour la p. benzoquinone dioxime et pour la p. benzoquinone dioxime o. diméthylée.

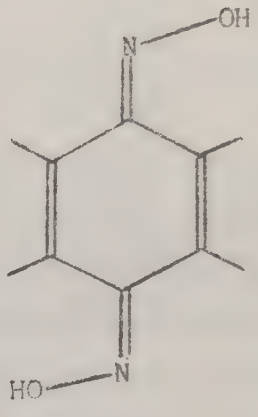
- α) Structure et géométrie

Nous avons admis que les dioximes de la parabenzoquinone étaient planes. Tous les calculs ont été faits en conservant les longueurs de liaison et les valeurs des angles déjà utilisées pour la monooxime.

Pour chacune des dioximes étudiées, il existe théoriquement deux isomères correspondant aux structures cis et trans.



(cis)



(trans)

Le dérivé cis possède un axe de symétrie et appartient au groupe de symétrie C_{2v} tandis que le second est centrosymétrique C_{2h}.

Si les dioximes sont de symétrie C_{2v}, 35 modes de vibration sur les 42 attendus sont actifs en I.R., les 7 vibrations A_2 étant inactives.

Par contre, pour la symétrie C_{2h}, l'existence du centre de symétrie fait que la moitié des vibrations, soit 21, sont inactives.

Dans un récent article ([44]) KAZIME SAITO et KENRICHI NUKADA ont montré par étude en R.M.N. que, en solution dans le diméthyl sulfoxyde (DMSO) la parabenzoquinone dioxime se présentait sous forme d'un mélange de dérivé cis et de dérivé trans, dans le rapport

cis/trans = 1/1,8

A l'état solide et en solution dans le tétrachlorure de carbone il ne semble pas que les dioximes se présentent sous forme d'un mélange des deux formes, du moins dans ces proportions, car si l'on examine les spectres d'absorption infra rouge des p.benzoquinone dioxime on note par rapport au spectre des monooximes une nette

diminution du nombre de bandes d'absorption. Cette constatation nous a conduit à admettre que les dioximes étaient de symétrie C_{2h} ou tout au moins que l'isomère correspondant prédominait fortement.

Dans cette hypothèse, les vibrations vont se classer de la façon suivante :

	Mouvements dans le plan	Mouvements hors du plan
Parabenzoquinone dioxime	$15\ A_g + 14\ B_u$	$7\ A_u + 6\ B_g$

Pour la p. benzoquinone dioxime diméthylée, nous aurons la même répartition étant donné que nous avons considéré comme ponctuel le groupement CH_3.

- β) Coordonnées internes

Nous avons conservé les coordonnées internes déjà définies pour les p. benzoquinones monooximes ainsi que les notations déjà utilisées.

- δ) Champ de forces

Le seul changement par rapport à la monooxime est celui qui résulte du remplacement du groupement carbonyle par un groupe oxime. Nous avons conservé toutes les constantes de force du squelette quinonique, et pour les groupements C=N-OH celles données l'ont déjà été plus haut pour les monooximes.

2°) RESULTATS

Pour chacun des composés étudiés, les fréquences calculées sont rassemblées sous forme de tableau.

Nous avons déterminé pour chaque fréquence ν_N la répartition d'énergie potentielle sur les coordonnées internes en ne tenant compte toutefois, comme dans le cas de la p. benzoquinone, que des termes diagonaux de la matrice énergie potentielle.

Les différentes matrices G ont été déterminées à partir des tables

de WILSON et DECIUS et les différentes matrices F ont été choisies selon les critères exposés précédemment*.

Les coordonnées surabondantes n'ont pas été éliminées, nous permettant ainsi de vérifier que les matrices G calculées étaient correctes puisque l'existence d'une relation entre les coordonnées internes conduit dans le calcul à une fréquence nulle ($\frac{48}{}$).

Nous avons séparé dans les tableaux récapitulatifs les mouvements du plan des mouvements hors du plan.

Du point de vue des attributions, nous conviendrons de nommer vibration du cycle tous les mouvements pour lesquels l'énergie potentielle est répartie sur les différents éléments du cycle C-C et C=C angles α' et α.

*Pour ne pas allonger inutilement le mémoire, nous ne donnons pas, même en Appendice les valeurs des termes de ces matrices. Elles sont conservées au laboratoire à la disposition des chercheurs intéressés.

ν cm^{-1}		Vibrateurs "externes"					cycle				Angles extérieurs				
Exp. (solide)	calc.	C-H	C=O	C=N	N-O	O-H	C=C	C-C	α'	α	β C-H	β C=O	βC=N	$\widehat{C=N-O}$	$\widehat{N-O-H}$
	218												79	21	
	373		2	10	9		12		31	17		3	3	11	
410	475						2	10	4	3		73	5	2	
512	540				6			28	21	31				14	
588	629		2	2	6			22	8	55				5	
778	748		7					33	29	26				5	
805	794			5			4	45	13	17				16	
953	946							18	6	57	18				
(970)*	967				61		3	12		5	5			7	7
1102	1068				3		33	2		6	53			2	1
1159	1125						19	2	2		77				
1266	1232							10		4	71	6	3	1	4
(1306)*	1303			1	2			30		3	10	5	2		47
1326	1342		1	2	2			22		10	60			1	2
1361	1363				2			29		10	33	4		2	19
1449	1417			2	3			42		18	12		8	8	7
1560	1594						57	12		2	29				
1610	1627		31	40				11	9	4	1			1	2
1631	1644		49	34				7	3	3					
1740	1704		3				50	12	9	4	22				
	3059	100													
3076	3059	100													
	3062	100													
	3062	100													
(3571)*	3579					100									

*(valeurs de l'état dissous concernant les bandes "libres" cf. p. 76)

TABLEAU VIII

p. benzoquinone oxime. Mouvements dans le plan

ν cm^{-1}		Vibrateurs "externes"					cycle				Angles extérieurs				
Exp. (CCl_4)	calc.	C-H	C=O	C=N	N-O	O-C	C=C	C-C	α′	α	βC-H	β C=O	β C=N	C=N-O	N-O-C
	143												70	30	
	336				18	4	6		36	18				14	4
	445								5	8		56		13	17
497	507							28	7	9		25	12	9	8
577	570		6					6	36	21					30
593	628							23		64		4		5	4
755	750		8					40	29	23					
810	810			4	9	8	5	35	15	18				3	5
951	947							19	6	56	18				
1091	1039				22		21	13		7	28			2	6
920	1090				33	14	12	3		3	27			4	4
1147	1124					3	20	2			75				
1053	1151					66		7			12			5	10
1251	1241				2	1		15		3	75			3	1
1322	1340			2	2			40		9	43			4	
1368	1352		1					28		10	55	3		2	1
1519	1413			1	2			46		20	14		9	7	1
1574	1594						56	12		2	30				
1601	1629		40	29				15	9	3	2			2	
1647	1646		32	43			1	7	6	7				2	2
1724	1704		2				50	12	9	4	22				
	3060	100													
	3060	100													
3058	3063	100													
	3063	100													

TABLEAU IX'

p. benzoquinone oxime o. méthylée - Mouvements dans le plan

νcm^{-1}		Vibrateurs externes				cycle				angles extérieurs				
Exp.	calc.	C-H	C=N	N-O	O-H	C=C	C-C	α'	α	β C-H	β C=N	$\widehat{C=N-O}$	$\widehat{N-O-H}$	
254								10	9		50	31		
373			9	12		9	4	24	12		29			
551							38	12	43			6		
680				13			16	16	38			17		
802			4	4		9	56	2	8			16		
981				57			6		8	5	5	10	9	
1125						20	2	2		76				
1242							5		2	70	7	3	12	
1335			2	6			5		4	15		2	64	
1433			2	2			45		21	10	9	7	4	
1640			73				8	7	3			3	5	
1702						56	10	7	4	23				
3060		100												
3062		100												
3579					100									

p. benzoquinone dioxime : Mouvements dans le plan A_g

TABLEAU X

ν cm^{-1}		Vibrateurs externes				cycle				angles extérieurs			
Exp. solide)	calc.	C-H	C=N	N-O	O-H	C=C	C-C	α'	α	βC-H	βC=N	C=N-O	N-O-H
	174										100		
515	474		10	19			11	10	8			38	
814	774		5				17	30	30			18	
950	951			18			11	9	49	10		1	1
	958			41		2	21		14	15		2	4
1128	1081			4		28			3	54	6	3	2
	1301		2	3			19		3	8			63
1339	1350		3	2			21		10	60	3	1	
1400	1405		2	5			32		25	12	10	8	5
1562	1597		1			56	11		2	30			
	1625		70				11	3	8			3	5
3076	3060	100											
	3062	100											
	3579				100								

p. benzoquinone dioxime : Mouvements dans le plan B_u

TABLEAU XI

ν cm^{-1}		Vibrateurs externes				cycle				angles extérieurs			
Exp.	Cal.	C-H	C=N	N-O	O-C	C=C	C-C	α'	α	δC-H	β C=N	$\widehat{C=N-O}$	$\widehat{N-O-C}$
	188										50	40	10
	298		16		2		16	31	15		6		12
	499						35		15		21	12	17
	625						12	10	40		8		30
	657			13	5		16	18	38			10	
	809		5	9	8	12	61						5
	1076			51	11		7		7	8		7	8
	1123				7	20	1	1		70			
	1150				63		6		4	14		4	9
	1247			5	2					74	6	9	3
	1431		1	2			47		23	11	9	7	
	1646		73				9	7	4			4	3
	1703					57	10	7	3	23			
	3063	100											
	3063	100											

p. benzoquinone dioxime diméthylée : Mouvements dans le plan A_g

TABLEAU XII

ν cm^{-1}		Vibrateurs externes				cycle				angles extérieurs				
Exp. (ccl_4)	Calc.	C-H	C=N	N-O	O-C	C=C	C-C	α'	α	β C-H	β C=N	C=N-O	N-O-C	
	84										79	21		
425	422			26			11	8	8		2	43		
510	504						8		4		12	8	68	
821	809		3	9	8		11	30	30			3	6	
955	954						18	6	56	20				
1112	1030			30		16	16		6	21		2	9	
923	1101			27	19	13				31	4	3	2	
1050	1151				62	2	7	1		9		6	11	
1334	1349		3	2			20		10	63	2			
1387	1394		1	3	1		43	1	3	15	14	15	2	
1554	1596					57	10	2		31				
1609	1630		69		2		11	8	3			4	3	
3058	3059	100												
	3059	100												

p. benzoquinone dioxime diméthylée : Mouvements dans le plan B_u

TABLEAU XIII

MOUVEMENTS HORS DU PLAN

ν cm^{-1}		Déformations			Torsions			
Exp. (solide)	Calc.	C-H	C=O	C=N	C=C	C-C	CC=NO	C=NOH
	76			47		53		
	170		25	25		25	25	
	310		26		35		39	
482	483	20	5		64	11		
495	505	36	12		32	10	10	
615	676	53		14				33
785	778	88	4		5			3
796	792	63						37
862	863	39	16		14	14	3	14
880	908	92			8			
	1011	33	2	9	26	14	8	8

TABLEAU XIV

p. benzoquinone oxime

νcm^{-1}		Déformations			Torsions			
Exp. (ccl_4)	Calc.	C-H	C=O	C=N	C=C	C-C	CC=NO	C=NOC
	75			47		53		
	170		25	25		25	25	
	310		26		35		39	
468	483	90			68	12		
497	508	35	13		31	10	10	
652	690	22		5	2	3	29	38
770	779	93			7			
825	827	64	12	3		8		12
864	907	37	7		21	12		23
	909	92			8			
	1048	22		9	18	10	10	30

TABLEAU XV

p. benzoquinone oxime o. méthylée

MOUVEMENTS HORS DU PLAN

ν cm^{-1}		Déformations		Torsions			
Exp.	Calc.	C-H	C=N	C=C	C-C	CC=NO	C=NOH
	58		48		43	7	
	219	3			40	56	
515	482	8		82	10		
558	564	28	23	5	8	21	15
796	766	52					48
836	840	86		12	2		
865	934	29	16		7	17	31

TABLEAU XVI

p. benzoquinone dioxime A_u

ν cm^{-1}		Déformations		Torsions			
Exp.	Calc.	C-H	C=N	C=C	C-C	CC=NO	C=NOH
	170		71			29	
	356			32	15	52	
	723	11	7	20	10		51
	752	100					
	820	61		3		2	34
	1011	30	11	27	14	9	9

TABLEAU XVII

p. benzoquinone dioxime B_u

MOUVEMENTS HORS DU PLAN

ν cm^{-1}		Déformations		Torsions			
Exp.	Calc.	C-H	C=N	C=C	C-C	CC=NO	C=NOC
	51		47		29	24	
	111				37	37	26
	364		21		26		53
485	483	7		84	9		
	656	58	8	1	1	17	15
834	840	86		11	3		
	860	65	10		5	20	

TABLEAU XVIII

p. benzoquinone dioxime diméthylée A_u

νcm^{-1}		Déformations		Torsions			
Exp.	Calc.	C-H	C=N	C=C	C-C	CC=NO	C=NOC
	110		42			58	
	194		40	15	8	7	30
	512			30	15	17	38
	751	100					
	784	88				7	5
	1000	35	11	30	13	8	3

TABLEAU XIX

p. benzoquinone dioxime diméthylée B_g

CHAPITRE IV

ETUDE EXPERIMENTALE DES GROUPEMENTS NOH et $NOCH_3$

Une analyse rapide des résultats du calcul des oximes et dioximes de la p. benzoquinone et des dérivés o. méthylés montre que les différents mouvements de vibration peuvent être classés dans deux catégories distinctes : d'une part les vibrations du squelette qui dérivent plus ou moins directement de celles déjà obtenues pour le noyau quinonique et d'autre part les vibrations propres aux groupements =N-OH ou $=N-O-CH_3$.

Cette séparation traduit simplement que le groupement oxime peut être considéré comme un ensemble de vibrateurs "extérieurs" relativement isolés du reste de la molécule.

Comme nous ne disposions d'aucune indication précise pour choisir les constantes de force et de déformation intervenant dans =N-OH et $=N-O-CH_3$ nous ne pouvons espérer un accord parfait.

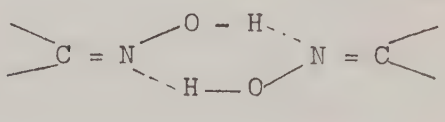
Par contre, nous croyons pouvoir attacher une signification aux valeurs calculées des fréquences du noyau quinonique. Pour pouvoir comparer ces dernières aux fréquences expérimentales il est donc nécessaire d'éliminer par un examen préalable les bandes d'absorption dues aux groupements =N-OH et $=N-O-CH_3$.

C'est la raison pour laquelle nous allons, dans cette partie qui ne concerne que les oximes non substitués sur le noyau, nous appuyer sur les résultats expérimentaux d'absorption dans l'infra rouge concernant les

composés substitués ou non que nous avons étudiés, contenant le groupement =N-OH ou le groupe $=N-O-CH_3$ (respectivement 18 et 22 composés).

1°) ETUDE DU GROUPEMENT C=N-OH

Des études antérieures ([5, 6, 18, 47]) ainsi que des travaux actuellement en cours au laboratoire ([51]) ont montré qu'à l'état dissous, les molécules d'oximes peuvent s'associer et que dans le domaine de concentration qui correspond à la solubilité des quinones oximes il se forme vraisemblablement des dimères fermés correspondant au schéma



Il s'ensuit que l'ensemble des vibrateurs constituant le groupement C=N-OH doit être sensible à l'existence de ces liaisons intermoléculaires.

Malheureusement, les oximes de la p. benzoquinone sont peu solubles dans les solvants spectroscopiques, et nous n'avons pu obtenir, à l'état dissous, de spectre complet dans la région 4000-400cm^{-1} pour aucune mono ou dioxime. Cependant, pour quelques composés relativement plus solubles que les autres, les bandes d'absorption Infra Rouge les plus intenses ont pu être enregistrées et comparées à celles que l'on obtient à partir d'échantillons solides (inclusion dans le KBr, suspension dans le nujol).

Une étude de l'influence de la concentration sur l'autoassociation des groupes C=N-OH des composés examinés aurait été impossible si les dérivés méthylés sur l'un des oxygènes fonctionnels des dioximes (et conservant par conséquent un groupement C=N-OH) ne s'étaient

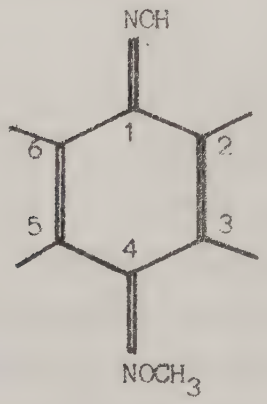
montrés nettement plus solubles que les monoximes correspondantes. C'est donc cette série des dioximes mono O. méthylées qui nous a permis d'obtenir quelques renseignements sur les vibrations caractérisant le groupement oxime.

Ces renseignements concernent essentiellement l'ensemble N-OH. Il nous parait en effet vain de rechercher expérimentalement une perturbation éventuelle sur la vibration qu'on pourrait en première approximation appeler " ν C=N". Dans le cas des quinones oximes, cette vibration (d'ailleurs fortement couplée avec le squelette et le groupe C=O ou C=N-OH en para) est d'intensité sûrement très faible. En effet, la conjugaison entraine généralement une forte diminution de l'intensité, même en série aliphatique, et les effets dus à l'autoassociation constatés sur la vibration ν C=N des dérivés saturés (51) ne sont plus décelables. En outre, dans le cas des monoximes, cette région de 1600 cm^{-1} comprend également la bande intense dûe à la fréquence du carbonyle.

Les seules attributions antérieures concernant le groupe N-OH des quinones oximes ont été publiées par HADZI (20) pour la p. benzoquinone, la naphtoquinone 1-4 et les deux naphtoquinones 1-2 monoximes.

a) Vibration de valence OH

- dioximes mono o. méthylées (7 composés)



Comme nous l'avons signalé, cette série est constituée de composés suffisamment solubles pour permettre une étude d'influence de concentration, permettant de faire coexister formes libre et associée.

Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

composé (solution dans le CCl_4)	$\nu(OH)_{libre}$ (cm^{-1})	Maximum du massif (OH) associé (cm^{-1})
1	3587	3260
2	3584	3260
3	3584	3240
4	3584	3270
5	3582	3240
6	3591	3250
7	3591	3250

1 - dioxime mono o. méthylée
2 - chloro (2)
3 - chloro (3)
4 - Bromo (2)
5 - Bromo (3)
6 - Méthyle (2)
7 - Méthyle (3)

Les spectres infra rouge de tous ces dérivés à l'état solide présentent un large massif dont le maximum est situé vers 3200 cm^{-1} et sur lequel apparaissent nettement les bandes d'absorption de vibration de valence du CH_3.

Pour les dérivés dont les substituants sont en ortho de la fonction =N-OH (position 2) nous n'avons jamais mis en évidence une forme quelconque de chélation du genre de celle rencontrée pour les ortho-chlorophénols par exemple; l'encombrement stérique doit être en effet pour beaucoup trop important pour permettre de telles liaisons (les modèles moléculaires du type Leybold donnent une idée approximative de cette gène stérique qui exclut toute possibilité de liaison intramoléculaire).

- Les monoximes (7 composés)

La solubilité dans le tétrachlorure de carbone est trop faible pour qu'il existe une autoassociation des p. benzoquinones monoximes. Aussi ne peut on faire apparaître, non sans difficulté, que la bande correspondant au vibrateur OH libre, remarquablement fixe en position.

Produits	Fréquences en cm^{-1} (dans le CCl_4)
p. benzoquinone monoxime	3571
chloro 2. p. benzoquinone monoxime 4	3571
chloro 3 p. benzoquinone monoxime 4	3571
bromo 2 p. benzoquinone monoxime 4	3561
bromo 3 p. benzoquinone monoxime 4	Dérivé trop peu soluble
méthyl 2 p. benzoquinone monoxime 4	3571
méthyl 3 p. benzoquinone monoxime 4	3571

Pour l'état solide, les spectres d'absorption présentent un large massif dont le maximum se situe aux environs de 3200 cm^{-1} comme pour les composés précédents.

- les dioximes (4 composés)

Ces corps sont pratiquement insolubles et donnent pour l'état solide des résultats tout à fait comparables à ceux des autres oximes.

b) Vibration de déformation OH dans le plan

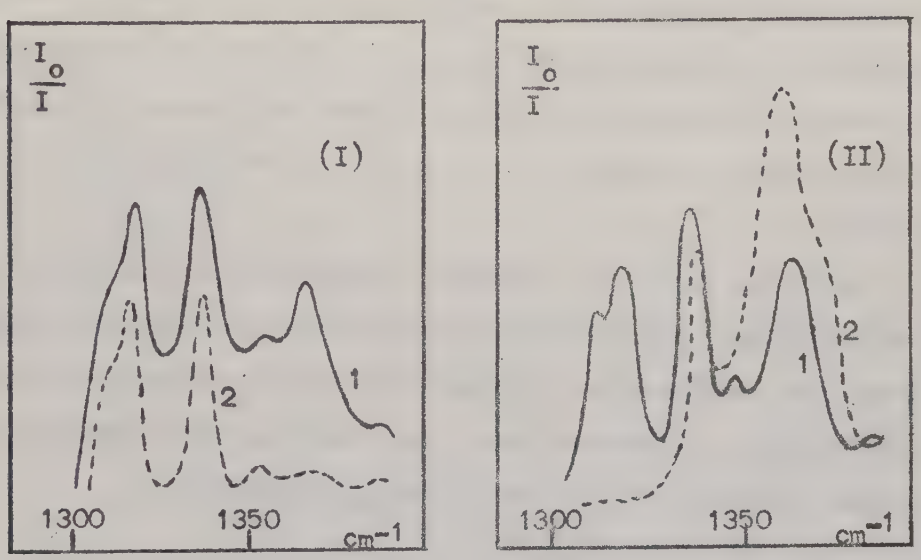
Pour les alcools on admet généralement que cette vibration est couplée avec la vibration de valence O-C. On pourrait être tenté d'étendre ce type de couplage au groupe N-OH.

Cependant, les résultats des calculs exposés dans le chapitre précédent montrent que ce couplage est faible comparé à ceux qui existent entre la vibration β OH et certaines déformations du cycle (cf tableau VIII). Cette remarque est importante car elle permet de supposer que plusieurs bandes du spectre d'absorption infra rouge des p. benzoquinones oximes pourront être perturbées par l'association du groupe OH.

Nous avons pu mettre en évidence dans la région de 1400 cm^{-1} pour toutes les oximes suffisamment solubles deux bandes d'absorption correspondant à des modes de vibration qui font certainement intervenir la déformation dans le plan β OH :

- Le premier correspond à des bandes observées à l'état solide à 1450 cm^{-1} en moyenne. Pour toutes les oximes que nous avons étudiées cette bande d'absorption, très intense, disparaît pratiquement totalement dans les spectres des composés à l'état dissous. HADZI ([20]) remarque que cette bande perd un peu de son intensité lorsqu'on passe au dérivé deutérié =N-OD mais ne disparaît pas. Il nous semble donc que cette vibration à 1450 cm^{-1} soit principalement une vibration de squelette qu'on pourrait qualifier "d'associée" par l'intermédiaire d'un couplage avec βOH. Nous n'avons pas réussi à mettre en évidence de bande "libre" correspondante, cette région étant difficilement accessible par suite de l'opacité, sous forte épaisseur, des solvants spectroscopiques généralement utilisés.

- A l'état solide les oximes se caractérisent par une seconde bande aux environs de 1360 cm^{-1} très intense, et qui disparait totalement à l'état dissous, aux faibles concentrations, tandis qu'il apparait une nouvelle bande à 1300 cm^{-1}. Aux concentrations moyennes, pour les composés suffisamment solubles, les deux bandes coexistent et on peut par effet de dilution modifier leur intensité relative :



p. benzoquinone dioxime mono (O-méthylée)

(I) Influence de la concentration : 1/ Solution saturée dans le CCl_4
2/ Solution 10 fois diluée

(II) 1/ Spectre à l'état dissous (CCl_4) - 2/ Spectre à l'état solide

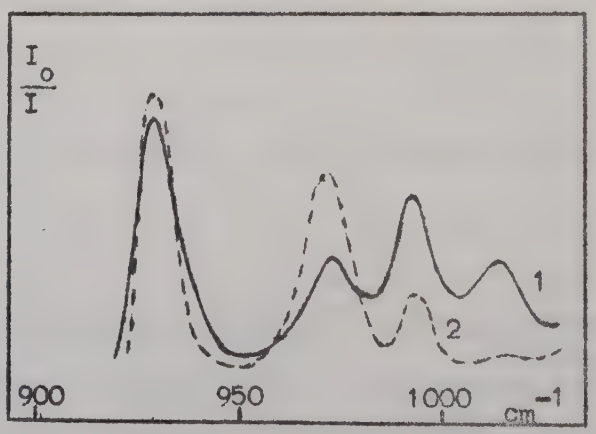
Composés (solution dans le CCl_4)	Déformation dans le plan (OH) libre	Déformation dans le plan (OH) associé
p. benzoquinone dioxime mono (o. méthylée)	1311 cm^{-1}	1365 cm^{-1}
chloro 3 "	1293 cm^{-1}	1356 cm^{-1}
p. benzoquinone oxime	1301 cm^{-1}	1361 cm^{-1}

Nous pensons que ce couple de bandes doit être attribué à des modes de vibration faisant intervenir plus spécialement le mouvement de déformation dans le plan du OH. Cette proposition est d'ailleurs en accord avec les résultats des calculs ; la fréquence 1306 (calculée) correspond au maximum d'intervention β OH (Tableau VIII)

c) Vibration de valence N-O

L'azote étant engagé dans une liaison hydrogène, la vibration de valence N-O doit être sensible au phénomène d'association même si le mouvement correspondant n'est pas couplé avec la déformation plane OH. Toutes les oximes présentent à l'état solide une très forte bande d'absorption dans la région de 1000 cm^{-1} qui nous parait correspondre à ce modèle.

En solution, pour les composés suffisamment solubles (dioximes mono-o-méthylées) on peut mettre en évidence deux bandes d'absorption : l'une aux environs de 990 cm^{-1} qui correspond à celle trouvée pour l'état solide et disparait dans les solutions très diluées et une nouvelle bande à 960 cm^{-1} qui apparait progressivement.



p. benzoquinone dioxime mono (O-méthylée)
effet de dilution (solvant CS_2)

1/ Solution saturée
2/ Solution 10 fois diluée

Composés	Etat dissous CS_2 ν (N-O)$_{libre}$ cm^{-1}	Etat solide (inclusion dans le KBr ν (N-O)$_{associé}$ cm^{-1}
1	868	998
3	972	1000
5	968	1038
6	963	1025
7	961	990

1 - p. benzoquinone dioxime mono (O, méthylée)
3 - chloro (3) "
5 - bromo (3) "
6 - méthyl (2) "
7 - méthyl (3) "

HADZI (20) avait également proposé d'attribuer à la vibration de valence N-O la bande qu'il observait pour l'état solide à 1037 cm^{-1} pour la p. benzoquinone monoxime.

d) Déformation hors du plan du OH

Les spectres de toutes les oximes à l'état solide présentent au voisinage de 800 cm^{-1} une bande d'absorption relativement intense qu'on peut semble-t-il attribuer au mouvement de déformation hors du plan du OH associé.

Il existe dans cette région d'autres bandes, relativement intenses (entre autres les déformations hors du plan γ CH) qui en compliquent l'étude. L'examen des dérivés deutériés =N-OD n'a pas fourni à HADZI (20) de renseignements supplémentaires. Il est certain qu'il pourrait être intéressant de reprendre d'une façon beaucoup plus systématique l'analyse de ce mode de vibration, mais la faible solubilité des produits constitue l'obstacle principal.

2°) ETUDE DU GROUPEMENT =N-O-CH_3

Dans les méthoxy imines étudiés , le groupement =N-O-CH_3 peut être considéré comme un ensemble de vibrateurs extérieurs au cycle quinonique et les modes de vibrations correspondants sont caractérisés par des fréquences relativement très fixes en position pour tous les dérivés

Sans vouloir entreprendre une analyse détaillée des modes de vibration du groupement méthoxyimine nous donnerons les bandes d'absorption caractéristiques du groupement =N-OCH_3-.

Dans notre étude théorique nous n'avons considéré que l'ensemble N-O-C, c'est à dire que le groupement méthyle est supposé ponctuel. Une telle hypothèse ne peut, de toute évidence, constituer qu'une première approximation. Il est certain que les mouvements du groupe méthyle, en particulier les déformations, sont fortement couplés avec les vibrations du N-O-C et il est probable que nous avons là une des raisons principales du désaccord noté entre les résultats de nos calculs et les données expérimentales concernent les deux vibrations "de valence" NO et OC.

Notre étude du groupement =N-OCH_3 est donc purement expérimentale. Elle est basée sur l'analyse comparative des spectres d'absorption de 22 méthoxyimines de la p. benzoquinone, ces composés différant par le nombre et la nature des substituants (Cl, Br, Me) sur le cycle quinonique, et possède comme caractéristique essentielle, comme nous l'avons déjà dit, la fixité en longueurs d'onde et en intensité des bandes d'absorption correspondant au groupement =N-O-CH_3 pour toute la série de dérivés étudiés.

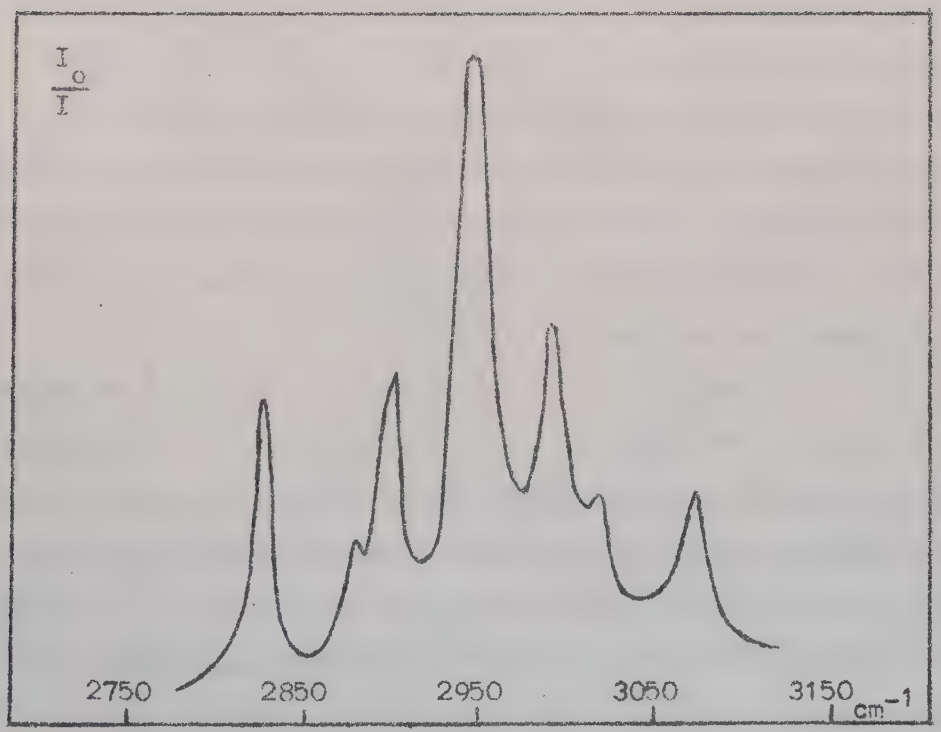
Pour faciliter l'exposé de nos résultats, sans pour autant préjuger de la nature réelle des modes de vibration, nous séparerons les régions correspondant aux vibrations de valence et de déformation du méthyle de la région de 1000 cm^{-1} où l'on peut attendre à la fois les mouvements de "rocking" du CH_3 et les vibrations N-O-C.

Rappelons auparavant, en ce qui concerne le groupement CH_3, que si l'on admet que la présence du plan de symétrie de la molécule lève la dégénérescence caractéristique d'un groupe méthyle parfaitement symétrique, on doit attendre trois vibrations de valence dans la région avoisinant 3000 cm^{-1}, trois vibrations de déformation dans la région de 1450 cm^{-1}, et deux vibrations dues aux balancements ("rocking") respectivement parallèle et perpendiculaire au plan.

Pour l'analyse des vibrations de valence et de déformation, nous adopterons les interprétations de FOREL ([17]).

a) Région de 3000 cm^{-1} vibrations de valence ν CH du CH_3

A côté de la bande faible comprise entre 3000 et 3080 cm^{-1} due aux vibrations ν CH du noyau quinonique, tous les dérivés O. méthylés étudiés (22 composés) présentent un massif d'absorption composé de quatre bandes intenses et de deux (et parfois trois) épaulements plus ou moins prononcés, analogue à l'exemple donné ci-dessous.



Massif d'absorption dans la région de 3000 cm^{-1}

On peut ainsi définir pour l'ensemble des composés les suites caractéristiques

$3006 \pm 6\ cm^{-1}$ $2980 \pm 7\ cm^{-1}$ $2940 \pm 3\ cm^{-1}$ $2894 \pm 1\ cm^{-1}$
$2874 \pm 5\ cm^{-1}$ $2825 \pm 8\ cm^{-1}$

comparables à celles trouvées par FOREL (17) pour une série d'anisoles substitués, et également supérieures en nombre aux trois bandes prévues théoriquement.

b) Région de $1450\ cm^{-1}$ vibration de déformation du CH_3

Toutes les oximes o. méthylées présentent dans cette région trois bandes d'absorption très fixes en position et d'intensité constante (doublée pour les dioximes di o. méthylées) à

$1460 \pm 3\ cm^{-1}$ $1440 \pm 5\ cm^{-1}$ $1430 \pm 3\ cm^{-1}$

FOREL donne pour les anisoles des positions identiques et attribue la bande la plus intense, de fréquence plus élevée au mouvement le moins symétrique et la bande la moins intense, de fréquence plus basse, au mouvement symétrique.

c) Région de $1000\ cm^{-1}$

balancement du CH_3 et vibrations de valence N-O-C

On peut dégager quatre "suites" n'existant pas dans les quinones oximes non méthylées, dont la seconde correspond à des bandes d'intensité variable, parfois absentes, renforcées lorsqu'un groupe CH_3 est fixé sur le noyau quinonique.

$1185 \pm 2\ cm^{-1}$ ($\varepsilon^a \not\approx 40$) $1149 \pm 11\ cm^{-1}$ (ε^a variable)
$1050 \pm 10\ cm^{-1}$ ($\varepsilon^a \not\approx 1000$) $939 \pm 20\ cm^{-1}$ ($\varepsilon^a \not\approx 200$)

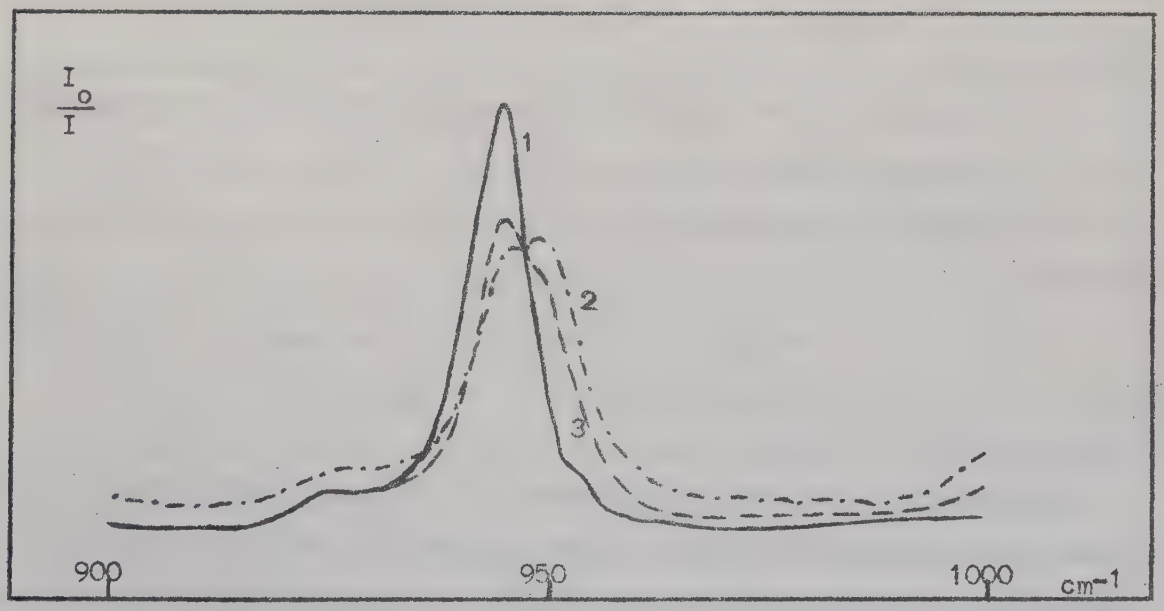
Il nous parait peu vraisemblable que les mouvements de balancement du méthyle donnent lieu à des intensités d'absorption aussi fortes que celles des deux dernières suites. Cette remarque suggère d'attribuer aux mouvements de "rocking" (parallèles ou perpendiculaires) les deux premières suites.

Les deux dernières correspondent donc aux deux vibrations de valence du groupe N-O-C qui sont certainement (comme d'ailleurs la déformation N-O-C) couplées avec les vibrations du reste de la molécule.

On peut cependant admettre que l'un de ces mouvements fera plus spécialement intervenir la vibration de valence NO et que par conséquent la fréquence correspondante sera voisine de celle trouvée pour le même vibrateur dans les oximes, c'est-à-dire 965 cm^{-1} en moyenne.

Sachant que l'azote des oximes est un bon accepteur de proton, nous avons pensé qu'en présence d'un donneur tel que le p. bromo phénol nous devions noter des déplacements de fréquence pour les bandes "caractéristiques" des modes de vibration du NOC pour lesquels la participation du NO est prépondérante.

Le p. bromo phénol donne effectivement avec les oximes o. méthylées un phénomène d'association qui entraine un déplacement vers les hautes fréquences de la bande d'absorption à 939 $\pm$ 20 cm^{-1} qui fait partie de la série des quatre "suites" déjà citées.



Spectre d'absorption des mélanges p.bromophénol - p.benzoquinone oxime O-méthylée en solution dans le CS_2

1/ : oxime O-méthylée pure - 2/ et 3/ : mélange

(pour les trois spectres, le produit C.L est constant pour l'oxime)

Nous pensons donc pouvoir attribuer la fréquence à 939 ± 20 cm^{-1} à un mode de vibration faisant intervenir principalement le mouvement de valence N-O.

La suite de bandes très intenses à 1050 cm^{-1} serait dans ces conditions attribuée à un mouvement pour lequel la participation du OC serait prépondérante.

3°) CONCLUSION

A la suite de cette analyse des résultats expérimentaux, nous pouvons donc avec une quasi certitude éliminer des tableaux comparatifs un certain nombre de valeurs expérimentales caractérisant les groupes oxime ou oxime méthylée.

=N-OH	ν OH libre	νOH associé	β OH libre	β OH associé
	3580 ± 10	massif vers 3200	1300 ± 10	1358 ± 7
	" νNO" libre	νNO associé	γ OH associé	
	966 ± 6	1015 ± 25	790 ± 10	
$=N-OCH_3$	Région de 3000 cm^{-1}	Déformations CH_3		Rockings CH_3
	3006±6 2980±7 2940±3	1460 ± 3		1185 ± 2
	2899±1 2874±5 2825±8	1440 ± 5		1149 ± 11
		1427 ± 3		
	" νOC"		"ν N-O"	
	1050 ± 10		939 ± 20	

Il faudra bien entendu pour effectuer la comparaison entre fréquences calculées et expérimentales du noyau quinonique, retirer du tableau comparatif les valeurs calculées concernant les groupes N-OH et N-O-C qui, comme nous l'avons dit, relèvent d'une incertitude assez grande.

CHAPITRE V

ETUDE DU NOYAU QUINONIQUE DES OXIMES

1°) CONFRONTATION des RESULTATS CALCULES et EXPERIMENTAUX (=N-OH et =NOCH$_3$ EXCEPTES)

L'étude des groupements =N-OH et =N-OCH$_3$ effectuée au chapitre IV nous permettant de retirer des tableaux de valeurs tant expérimentales que calculées les fréquences provenant essentiellement de ces groupements, nous allons pouvoir effectuer une comparaison entre les fréquences calculées et expérimentales du reste de la molécule ("noyau quinonique").

Pour les quatre molécules étudiées on peut faire correspondre à chaque fréquence de vibration calculée une valeur observée, les écarts enregistrés entre les données théoriques et les valeurs expérimentales étant, à de très rares exceptions près, faibles.

On peut noter que le passage de l'oxime à la méthoxyimine correspondante ne modifie que très légèrement l'ensemble du spectre d'absorption, les perturbations les plus grandes intervenant surtout pour les vibrations qui concernent les déformations hors du plan.

Cependant, la substitution de l'hydrogène du groupement oxime par un méthyle introduit une modification dans les couplages (cf. tableaux VIII et IX), modification dont nous n'avons pas pu tenir compte dans ce premier calcul. Cette remarque nous a conduit à l'étude purement expérimentale du groupement =N-OCH$_3$ (chapitre IV) Toutefois, il se peut que des vibrations propres au squelette puissent être plus ou moins af-

fectées : il nous semble en particulier que c'est le cas de celle qui est responsable de la fréquence située par le calcul vers 1410 cm^{-1} et observée à 1517 cm^{-1} dans la quinone monoxime O méthylée (et d'ailleurs retrouvée dans les spectres des dérivés substitués : cf IIème partie).

Nos propositions de correspondance entre valeurs calculées et expérimentales pour les quatre oximes et méthoxyimines de la p. benzoquinone sont rassemblées dans le tableau XX dans lequel aucune filiation n'est pour l'instant envisagée d'une colonne à l'autre. Rappelons que nous avons systématiquement écarté de cette analyse toutes les fréquences de vibration que nous avons pu attribuer d'une façon certaine aux mouvements des groupes =NOH et $=NOCH_3$.

Avant d'entreprendre dans le détail l'analyse des modes normaux de vibration des oximes et méthoxyimines certaines remarques concernant les résultats résumés dans le tableau XX doivent être soulignées.

a) Les correspondances ont, bien entendu, été faites en essayant de placer en face de chaque valeur calculée la valeur expérimentale la plus proche. Les bandes d'absorption les plus intenses ont ainsi toutes été utilisées à une exception près : pour la p. benzoquinone dioxime en effet, il existe dans le spectre de ce composé à l'état solide une bande à 533 cm^{-1} d'intensité moyenne qui ne semble correspondre à aucune des fréquences calculées.

Il faut souligner que nous avions tenté de faire une analyse purement qualitative des résultats expérimentaux concernant toute la série des quinones oximes et de leurs dérivés substitués sur le cycle bien avant que nous ayons entrepris le calcul des modes normaux de vibration. Les résultats exposés dans le tableau XX conduiront à des attributions qui, d'une manière très générale ne sont pas en contradiction avec cette première analyse.

TABLEAU XX

p. benzoquinone oxime			p. benzoquinone oxime o. méthylée			p. benzoquinone dioxime			p. benzoquinone dioxime di-o. méthylée		
cal.	Exp. (solide)	ε^a	cal.	Exp. CCl_4	ε^a	cal.	Exp. (solide)	ε^a	cal.	Exp. CCl_4	ε^a
76			75			58			51		
170			143			(170)			84		
218			170			174			(110)		
310			310			219			188		
			336			(254)			(188)		
373						(356)			(194)		
						(373)			(298)		
									364		
475	410	m	445			474	428	m	422	425	ff
			483	468	7	482	515	m	483	485	30
483	482	F	507			(551)			(499)		
505	495	m	508	497	20	564	558	m	504	510	25
540	512	m	570	577	21	(680)			(512)		
629	583	m	628	593	50	(752)			(625)		
676	615	m	690	652	5	774	814	m	656		
748	778	f	750	755	20	(802)			(657)		
778	785	f	779	770	15	(820)			(751)		
794	805	m	810	810	E90	840	836	F	(784)		
863	862	F	827	825	280	934	865	ff	(809)		
908	880	F	907	921	E	951	950	f	809	821	480
946	953	m	909	864	990	(1081)			840	834	430
1011	masquée		947	951	E	1081	1128	m	860		
1068	1102-1112	m	1048	masquée		(1125)			954	955	130
1125	1159-1170	F	1039	1091	150	(1242)			(1000)		
1232	1266-1280	m	1124	1147	230	1350	1339	m	1030	1112	60
1342	1326-1330	m	1241	1251	110	1405	1400	f	(1123)		
1363	1361	E	1340	1322	90	(1433)			(1247)		
1417	1449	F	1352	1368	100	1597	1562	m	1349	1334	150
1594	1560	m	1413	1519	150	1625			1394	1387	110
1627	1610	f	1594	1574	40	(1640)			(1431)		
1644	1631	FF	1629	1601	16	(1702)			(1596)	1554	45
1704	1740	f	1646	1647	1700	(3060)			1630	1609	8
3059			1704	1724	22	3060	3077		(1646)		
3059	3076	f	3060			(3062)			(1703)		
3062			3060	3058	11	3072			3059		
3062			3063						3059	3058	10
			3063						(3063)		
									(3063)		

- Les fréquences soulignées concernent les mouvements de déformation hors du plan.
- Les fréquences données entre parenthèses correspondent aux modes de vibration inactifs en infra-rouge
- Pour l'état solide F = forte m : moyenne f : faible E : épaulement prononcé

b) Dans le tableau XX il manque parfois l'homologue expérimental en face de certaines fréquences calculées. En particulier, lorsque le calcul donne pour deux modes de vibration distincts des fréquences très voisines, on peut admettre qu'elles sont alors confondues et que nous ne les séparons pas dans le spectre d'absorption infrarouge.

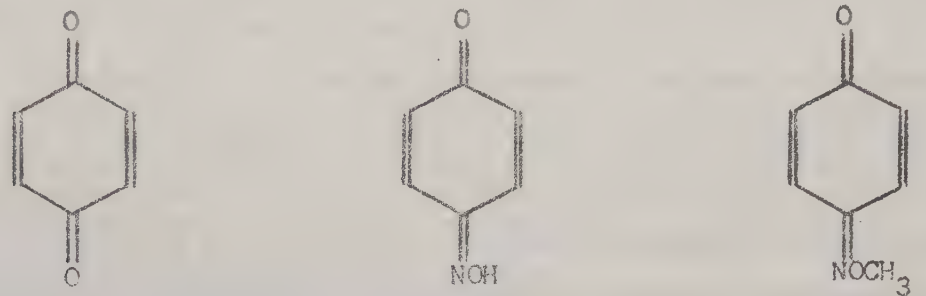
En outre, dans la région de 1000 cm^{-1} il existe, aussi bien pour les oximes que pour les méthoxyimines une très forte bande d'absorption caractéristiques des groupements =N-OH ou =N-OCH_3 (chapitre III). Il ne faut pas espérer, dans ces conditions, observer la fréquence correspondant à la torsion du cycle dont la bande d'absorption est vraisemblablement "masquée" par celle beaucoup plus intense qui correspond aux vibrations "NO" ou "OC".

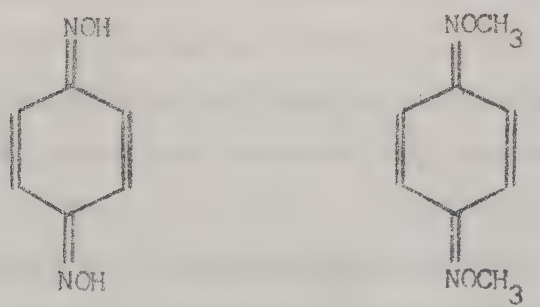
Pour la p. benzoquinone dioxime à l'état solide nous n'observons pas de bande d'absorption à 1625 cm^{-1}, fréquence qui d'après l'analyse des répartitions d'énergie potentielle serait essentiellement une vibration de valence " $\nu C=N$". Ce mouvement, on le sait, ne donne lieu généralement qu'à des bandes de très faible intensité (ε_a max = 8 pour la dioxime diméthylée) ce qui peut expliquer simplement l'absence de la bande d'absorption correspondante pour la p. benzoquinone dioxime.

Une dernière remarque à propos de la p. benzoquinone dioxime di O méthylée : nous ne faisons correspondre aucune valeur à la fréquence calculée à 656 cm^{-1} qui est une vibration de déformation hors du plan. Nous pensons que la bande d'absorption correspondante est beaucoup trop peu intense pour être observée.

2°) ETUDE DES VIBRATIONS DU NOYAU QUINONIQUE : (SQUELETTE CARBONE, C-H, GROUPE CARBONYLE DES MONOXIMES)

Nous allons tenter de définir, à partir des différentes matrices de répartition d'énergie potentielle et des résultats expérimentaux, d'une part quels sont les modes normaux de vibrations qui se conservent dans la série :





et d'autre part les modifications notables apportées pour le changement d'un groupe C=O en C=N-OH ou $C=N-OCH_3$.

Si l'on examine attentivement les répartitions d'énergie potentielle, on constate que rares sont les modes normaux de vibration qui se conservent exactement dans toute la série. C'est dire, en d'autres termes, qu'il ne doit exister que très peu de "suites" (de fréquences) effectives. Cependant on remarque que nombreux sont les mouvements de vibration (en particulier dans le plan) qui conservent d'une molécule à l'autre un caractère commun (intervention des mêmes coordonnées internes, et répartition de l'énergie potentielle semblable) donnant lieu à des fréquences d'absorption relativement voisines, les variations de fréquence pouvant même, dans certains cas, être expliquées

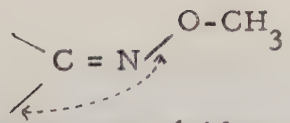
par les modifications de couplages que l'on peut constater.

Avant d'entreprendre une analyse détaillée des modes normaux de vibration, on peut faire quelques remarques à propos de la série de composés envisagée.

- On passe de la p. benzoquinone à la monoxime en remplaçant un des groupements carbonyle par un groupe =N-OH, plus complexe, et dont les couplages avec le cycle peuvent éventuellement être différents. La monoxime conserve cependant un carbonyle et certains de ses modes normaux de vibration devraient présenter quelque ressemblance avec ceux de la p. benzoquinone. La dioximation doit, dans cette hypothèse accentuer les modifications déjà introduites par la suppression d'un seul des groupements carbonyle, mais ne doit guère affecter les fréquences qui n'avaient été que peu modifiées. Lorsqu'on analyse les spectres d'absorption de ces trois composés, compte tenu évidemment de la présence de fonctions nouvelles et des modifications possibles de la symétrie des molécules, on constate que certaines fréquences d'absorption semblent former des "suites".

- Pour les méthoxyimines (=N-OCH_3) la présence du groupe méthyle va apporter de nouvelles modifications qui seront probablement dues à des variations, par rapport aux oximes, des couplages avec le cycle. Nous ne pensons pas en effet que la méthylation perturbe le champ de forces. Il suffit pour s'en rendre compte de comparer les diagrammes moléculaires ([10]) et les spectres d'absorption dans l'ultra violet ([52, 53, 54]) comparaison qui ne révèle, pour les dérivés o. méthylés, aucune modification dans la structure électronique par rapport aux oximes.

Une étude actuellement en cours ([56]), sur des méthoxyimines simples confirme qu'il existe un couplage vraisemblablement important entre le vibrateur O-C dans son mouvement de valence et une liaison C-C (en position "anti") de la chaine carbonée.



Cette perturbation ne peut évidemment pas exister pour les oximes, la vibration ν OH n'étant pas couplée.

Si la substitution d'un hydrogène par un groupe méthyle doit comme nous venons de l'indiquer perturber le spectre d'absorption des oximes, il n'en demeure pas moins vrai que l'on constate expérimentalement que certaines des bandes d'absorption des méthoxyimines font partie des "suites" observées dans les oximes.

Ces remarques générales étant faites, nous allons analyser plus en détail les modes de vibration des quatre oximes ou méthoxyimines étudiées en nous référant à chaque fois aux résultats de la p. benzoquinone.

a) Etude des mouvements dans le plan

D'une façon générale ce sont les mouvements qui se conservent le mieux dans la série envisagée.

α) modes de vibrations communs aux 5 composés

1 - vibrations de valence des C-H

Pour tous les composés nous retrouvons le résultat déjà obtenu pour la p.benzoquinone : la vibration de valence des C-H est pure et n'est absolument pas couplée avec le cycle. En outre, nous ne trouvons par le calcul qu'une seule fréquence de vibration puisque nous avons supposé que les constantes de force d'intéraction entre les différents vibrateurs CH étaient nulles. Les données expérimentales semblent confirmer ce résultat. On peut noter que pour les méthoxyimines la fréquence expérimentale " ν CH" est identique à celle de la p. benzoquinone (3058 cm^{-1}) alors qu'elle est légèrement plus élevée dans les oximes (3076 cm^{-1} et 3077 cm^{-1} pour les mono et dioximes).

2 - vibrations de déformations des CH

Nous avons déjà signalé pour la p. benzoquinone que de très nombreux modes de vibration faisaient intervenir les déformations des CH et nous retrouvons

ce résultat pour les oximes et méthoxyimines. Dans le cas de la p. benzoquinone il existe cependant 4 modes de vibration qui font intervenir plus spécialement la déformation dans le plan des CH. Nous avons en effet :

Fréquences en cm^{-1}			Répartition d'énergie potentielle en %
Sym.	Calcul	Exp.	
B_{3u}	1070	1070	cycle 38 C=O 7 β CH 54
A_g	1125	1147	cycle 5 C=O 19 β CH 76
B_{1g}	1226	1211	cycle 24 C=O 4 β CH 72
B_{2u}	1359	1354	cycle 13 C=O 10 β CH 76

Nous allons examiner dans quelle mesure les modes de vibration qui sont principalement des déformations planes des CH couplées avec les mouvements du cycle et du groupement carbonyle vont être conservés dans les mono et dioximes de la p. benzoquinone. Nous retrouvons pour chacun des composés 4 vibrations qui font intervenir assez fortement les déformations β CH.

L'analyse de ce tableau nous conduit à faire plusieurs remarques :

- Pour les quatre oximes le mouvement qui se conserve le plus fidèlement est celui qui correspond au mode de vibration totalement symétrique (A_g) de la p. benzoquinone.

- Tous les autres mouvements sont couplés d'une façon non négligeable avec les groupements C=NOH ou C=N-OCH_3 et les couplages augmentent sérieusement lorsqu'on passe des monoximes aux dioximes (O. méthylées ou pas).

TABLEAU XXI

Composés	Fréquences en cm^{-1} calcul	exp.	Répartition d'énergie potentielle cycle	CH	C=O*	C=N-OH*	$C=N-OCH_3$
I	1068 A'	1102	41	53		6	
II	1039 A'	1091	41	28			30
III	1081 B_u	1128	31	54		15	
IV	1030 B_u	1112	38	21			41
I	1125 A'	1159	23	77			
II	1124 A'	1147	22	75			3
III	(1125) A_g	-	24	76			
IV	(1123) A_g	-	22	70			7
I	1232 A'	1266	14	71	6	8	
II	1241 A'	1251	18	75			7
III	(1242) A_g	-	7	70		22	
IV	(1247) B_g	-	0	74			25
I	1342 A'	1326	32	60		8	
II	1352 A'	1368	38	55	4		3
III	1350 B_u	1339	31	60		9	
IV	1349 B_u	1334	30	63			8

I - p. benzoquinone monoxime
II - p. benzoquinone monoxime O. méthylée
III - p. benzoquinone dioxime
IV - p. benzoquinone dioxime di-O. méthylée

* pour les groupements extérieurs C=O, C=N-OH et $C=N-OCH_3$ nous avons fait ici la somme des contributions des mouvements de valence et de déformation plane

- Le mouvement associé à la fréquence la plus élevée fait intervenir l'ensemble cycle - βCH pour plus de 90% et il semble qu'on peut valablement considérer qu'il s'agit du même mode de vibration pour les quatre oximes alors que les autres présentent quelques modifications d'un composé à l'autre.

- Dans le cas des monoximes, bien qu'il y ait encore un groupement C=O, les déformations dans le plan des CH sont plutôt couplées avec les vibrateurs de la fonction oxime.

En conclusion, si on examine uniquement les répartitions d'énergie potentielle sur le cycle et les déformations des CH, on peut dire que l'on retrouve dans les mono et dioximes les quatre mouvements β CH de la p. benzoquinone, les modifications observées dans les couplages avec les vibrateurs extérieurs C=O ou C=N-OH étant alors à l'origine des variations observées dans la position des fréquences expérimentales.

3 - Vibrations de cycle

Certains modes de vibration concernant principalement le cycle semblent être caractéristiques du noyau quinonique.

Deux de ces mouvements font intervenir principalement la double liaison C=C. En effet, pour la p. benzoquinone :

Cal. cm^{-1}	Exp. cm^{-1}	Répartition d'énergie potentielle (en %)		
1708 (A_g)	1684	Cycle 70 (C=C 37)	C=O 13	β CH 18
1598 B_{3u}	1594	Cycle 65 (C=C 55)		β CH 32

D'après nos calculs, ces deux modes de vibrations sont conservés dans les quinones oximes et dioximes : les données expérimentales sont en bon accord avec les résultats théoriques.

Composés	Fréquences en cm^{-1}		Répartition d'énergie potentielle (en %)		
	Calc.	Exp.	cycle	CH	C=O
I	1704 A'	1740	75	22	3
II	1704 A'	1724	75	22	2
III	(1702)A_g	-	77	23	
IV	(1704)A_g	-	77	23	
I	1594 A'	1560	71	29	
II	1594 A'	1574	70	30	
III	1597 B_u	1562	69	30	
IV	1596 B_u	1554	70	30	

I - p. benzoquinone
II - p. benzoquinone monoxime O. méthylée
III - p. benzoquinone dioxime
IV - p. benzoquinone dioxime di-O. méthylée

La fréquence la plus haute correspond à l'ancien mouvement A_g de la p. benzoquinone, ce qui explique certainement la faible intensité de la bande d'absorption observée.

Par contre, l'autre bande (ancien mouvement B_{3u}) est intense et on peut dire que la fréquence calculée à 1595 $\pm$ 2 cm^{-1} est caractéristique du cycle quinonique.

ETCHEPARE (16) a d'ailleurs montré, dans le cas des p. benzoquinones, que ce couple de bandesn'était que très peu sensible aux substitutions sur le cycle et que la bande à 1590 cm^{-1} était "caractéristique", ce que l'on vérifie expérimentalement.

Il existe un autre mouvement de déformation du cycle que l'on retrouve pour les quatre oximes; la fréquence correspondante se situe pour

la p. benzoquinone à 944 cm^{-1} (949 par le calcul). Cette vibration fait principalement intervenir les déformations d'angle du cycle.

Composés	Fréquences en cm^{-1}		Répartition d'énergie potentielle (en %)		
	Cal.	Exp.	cycle	CNOH	CH
I	946 A'	953	81		18
II	947 A'	951	81		18
III	951 B	950	69	20	11
IV	954 B_u	955	80		20
V	949 B_{2u}	944	79		21

I - p. benzoquinone monoxime
II - p. benzoquinone monoxime O. méthylée
III - p. benzoquinone dioxime
IV - p. benzoquinone dioxime di-O. méthylée
V - p. benzoquinone

Seule la p. benzoquinone dioxime fait intervenir dans ce mouvement un couplage nouveau avec le vibrateur extérieur C=NOH. La constance de la fréquence expérimentale observée semble nous autoriser cependant à faire de cet ensemble une "suite".

ETCHEPARE ([16]) a pu montrer que le mouvement caractérisé par une fréquence à 950 cm^{-1} devait, à l'inverse de la fréquence de squelette située à 1595 cm^{-1}, être très sensible aux substitutions sur le squelette, ce que l'on vérifie d'ailleurs expérimentalement.

Il semble donc que l'on soit en présence d'un mode normal de vibration caractéristique du squelette quinonique non substitué.

Il n'apparait pas que l'on puisse définir pour les mouvements dans le plan, d'autres modes de vibrations qui seraient conservés dans la série des dérivés quinoniques non substitués (quinone et oximes dérivés).

Par contre, certains modes de vibration, dérivant sans doute de ceux de la p. benzoquinone, sont communs aux deux monoximes et ne se retrouvent pas dans les dioximes.

- β) Modes de vibration, dérivant de ceux de la p. benzoquinone communs aux deux monoximes

1 - groupement carbonyle.

Les deux monoximes possèdent encore un groupement carbonyle. Expérimentalement l'on observe dans la région de 1650 cm^{-1} une très forte bande d'absorption que l'on peut attribuer, avec certitude, à la vibration de valence du carbonyle.

Composés	Fréquence en cm^{-1}		Répartition d'énergie potentielle (en %)				
	Cal.	Exp.	C=O	C=N	cycle	CNOX	H CH_3
I	1644	1641	49	34	13	3	
II	1646	1647	32	43	21	4	

I - p. benzoquinone monoxime II - p. benzoquinone monoxime O. méthylée

On peut remarquer que les deux vibrateurs C=O et C=N sont fortement couplés bien qu'aucune constante d'intéraction n'ait été introduite. Seule la très forte intensité des bandes d'absorption observées à 1641 et 1647 cm^{-1} nous permet de rendre le groupement carbonyle responsable de leur existence.

2 - Mouvements du cycle

Il existe trois mouvements de déformation dans le plan qui se conservent pour les trois composés (p. benzoquinone et les deux monoximes). La possibilité de faire ces filiations confirme notre hypothèse : la présence

d'un groupement carbonyle pour les deux monoximes implique que certains des modes normaux de vibration de ces deux molécules dérivent directement de ceux calculés pour la p. benzoquinone.

Composés	Fréquences en cm^{-1}		Répartition d'énergie potentielle				
	calc.	Exp.	Cycle	C=O	CH	C=N-O H	CH_3
V	(772)A_g	(770)	89	6	5		
I	794 A'	805	79			21	
II	810 A'	810	74			27	
V	708 B_{2u}	729	86	11	3		
I	748 A'	778	88	7		5	
II	750 A'	755	92	8			
V	(604)B_{1g}	(600)	86	13			
I	629 A'	588	85	2		13	
II	628 A'	593	87	4		9	

V - p. benzoquinone; I - p. benzoquinone monoxime

II - p. benzoquinone monoxime O. méthylée

Ces mouvements ont en commun pour les 3 composés la forte participation du cycle. On peut remarquer que la présence dans les monoximes des groupements C=NOH ou $C=NOCH_3$ apporte de nouveaux couplages qui se traduisent dans le calcul par une élévation de la fréquence de vibration que l'on constate expérimentalement.

- γ) Mouvements perturbés par la présence du CH_3 dans les oximes O. méthylées

Alors qu'on ne peut pas envisager de couplage " ν OH - vibrations de cycle" il semble logique d'admettre que le vibrateur OC, dans son mouvement de

valence, puisse perturber les vibrations du squelette quinonique (56) cf. p. 83

Nous discuterons principalement d'une vibration de cycle pour laquelle il existe un net désaccord entre le calcul et l'expérimental.

Pour toutes les oximes et dérivés O. méthylés, nous trouvons par le calcul une fréquence dans la région de 1400 - 1440 cm^{-1} correspondant à un mode normal de vibration qui semble dériver du mouvement B_{1g} de la p. benzoquinone avec intervention, dans une proportion non négligeable (20 à 30%) du groupement extérieur C=NOH ou $C=NOCH_3$.

Composés	Fréquences en cm^{-1}		Répartition d'énergie potentielle (en %)			
	Cal.	Exp.	cycle	CH	C=O	C=N-OX ou CH_3
V	1400 B_{1g}	1392	69	23	7	
I	1417 A'	1449	60	11		30
II	1413 A'	1518	66	14		20
III	(1433)A_g	-	66	10		24
IV	(1431)A_g	-	70	11		19

V - p. benzoquinone
I - p. benzoquinone monoxime
II - p. benzoquinone monoxime O. méthylée
III - p. benzoquinone dioxime
IV - p. benzoquinone dioxime di-O. méthylée

La bande d'absorption que l'on observe expérimentalement à 1518 cm^{-1} pour la p. benzoquinone monoxime O. méthylée, bande que l'on retrouve à la même position dans toute la série des monoximes O. méthylées des p. benzoquinones mono et disubstituées sur le cycle (Cl, Br, CH_3) et qui

n'existe pas dans le spectre infra rouge des dioximes di O. méthylées (nous ne disposons malheureusement pas des spectres Raman) correspond certainement à un mode de vibration de noyau quinonique fortement perturbé par la présence du groupement OCH_3.

- δ) Mouvements qui ne se conservent pas

Il nous semble difficile de chercher des filiations pour les autres mouvements du plan qui n'ont pas été discutés dans l'étude précédente. Il semble prudent de considérer, même si les répartitions d'énergie potentielle sur certains vibrateurs sont parfois semblables, que tous les autres modes de vibration sont nouveaux pour chacun des cinq composés envisagés. (Nous entendons par là qu'il s'agit d'une "redistribution" d'un certain nombre de modes de vibration conduisant à des fréquences et des répartitions d'énergie différentes de celles des quinones).

b) Etude des mouvements hors du plan

Nous avons vu que ces mouvements sont très complexes en ce qui concerne la p. benzoquinone elle même. En fait, tous les vibrateurs sont couplés et c'est la molécule qui, dans son ensemble, se déforme. Les mouvements hors du plan sont en fait des variations des différents angles dièdres de la molécule et il est difficile de dire qu'un mode de vibration est caractéristique d'une coordonnée interne quelconque.

Ces considérations expliquent pourquoi l'introduction de groupements extérieurs nouveaux tels que CNOH ou $CNOCH_3$ perturbent fortement les modes de vibrati on calculés pour la p. benzoquinone.

Certains modes de vibration du squelette ou de déformation γ CH semblent cependant, malgré ces réserves, être conservés dans la série des cinq molécules étudiées.

	Fréquences en cm^{-1}		Répartition d'énergie potentielle (en %)			
	Cal.	Exp.	δC=C	δC-C	γ CH	γ C=O
V	479 A_u	-	78	11	11	
I	483 A''	462	64	11	20	5
II	483 A''	468	68	12	20	
III	482	515	82	10	8	
IV	483 A_u	485	84	9	7	
V	856 B_{1u}	882		10	70	19
I	908 A''	880	8		92	
II	904 A''	864	8		92	
III	840	836	12	2	86	
IV	840	834	11	3	86	

V - p. benzoquinone
I - p. benzoquinone monoxime
II - p. benzoquinone monoxime O. méthylée
III - p. benzoquinone dioxime
IV - p. benzoquinone dioxime di-O. méthylée

Notons que le bon accord qui existe entre le calcul et l'expérimental pour le mouvement de torsion du cycle (483 cm^{-1}) confirme en quelque sorte la position de la fréquence A_u de la p. benzoquinone et du même coup apporte une preuve supplémentaire de la validité de notre champ de forces.

Pour les mono et dioximes et leurs dérivés o. méthylés la plus haute des fréquences (1000-1048 cm^{-1}) pour les mouvements hors du plan semble correspondre à un même mode de vibration. Il nous paraît difficile de discuter ce mouvement puisque, la région correspondante du spectre infra rouge est "masquée" par les fortes bandes caractéristiques des

groupements CNOH et $CNOCH_3$ et que en conséquence la confrontation avec les résultats expérimentaux ne peut être faite.

3°) TABLEAU RECAPITULATIF

A ce stade de notre analyse, il nous paraît utile de donner un tableau comparatif des fréquences, calculées et expérimentales, concernant les quatre oximes étudiées et la p. benzoquinone. Ce tableau ne contient que les fréquences supérieures à 400 cm^{-1} puisque nous ne disposons pas des valeurs expérimentales pour la région des basses fréquences; nous avons tenté d'y faire apparaître les filiations et les attributions analysées plus haut (cf. tableau XIII).

4°) DERIVE MONO O. METHYLE DE LA DIOXIME

Dans le cas de la dioxime et du dérivé di-O. méthylé correspondant, nous avons effectué le calcul des modes normaux de vibrations en supposant que ces deux molécules possédaient un centre de symétrie. Il semble bien que cette hypothèse soit justifiée puisque le spectre d'absorption dans l'infra rouge de ces composés présente un nombre de bandes relativement intenses nettement inférieur à celui des monoximes. En outre, on n'observe aucune bande qui corresponde aux vibrations calculées A_g, B_g actives seulement en Raman dans l'hypothèse choisie.

Par contre, le dérivé mono (O. méthylé) de la p. benzoquinone dioxime ne possède plus qu'un plan de symétrie et ainsi les modes de vibration qui étaient inactifs doivent donner lieu théoriquement à des bandes d'absorption dans l'infra rouge.

Nous avons comparé les fréquences observées pour la dioxime mono-(O. méthylée) à celles calculées pour le dérivé di O. méthylé : on retrouve les fréquences expérimentales de ce dernier légèrement modifiées et il s'y ajoute effectivement de nouvelles fréquences qui semblent correspon-

p. benzoquinone			p. benzoquinone oxime			p. benzoquinone oxime o. méthylée			p. benzoquinone dioxime			p. benzoquinone dioxime di o. méthylée		
Fréquences cm^{-1}		Attributions	Fréquences cm^{-1}		Attributions	Fréquences cm^{-1}		Attributions	Fréquences cm^{-1}		Attributions	Fréquences cm^{-1}		Attributions
Calc.	Exp.		Calc.	Exp.		Calc.	Exp.		Calc.	Exp.		Calc.	Exp.	
402	408	δ C=O												
												422	425	$CNOCH_3$ cycle
(445)	(443)	cycle				445		δ C=O CNOC						
			475	410	δC=O cycle				474	428	cycle CNOH			
479	A_u		483	482		483	468		482	515		483	485	torsion C=C
												(499)		cycle, CNOC
						507		cycle CNOC				504	510	CNOC, cycle
			505	495		508	497	torsion cycle						
(517)	(476)	δ C=O										(512)		CNOC, cycle
523	506	γ C=O												
			540	512	cycle CNOH				(551)		cycle			
									564	558	cycle			
						570	577	cycle C=O CNOC						
(604)	(600)													
												(625)		cycle, CNOC
			629	588		628	593	cycle δ C=O						
												656	-	CH, CNOC
												(657)		cycle, CNOC
			676	615	CH, CNOH	690	652	CH, CNOC	(680)		cycle CNOH			
708	729													
									(723)		cycle CNOH			
(745)	(745)	γCH	748	778		750	755	cycle δ C=O	(752)		γ CH	751		γ CH
(744)	(798)	torsion cycle												
									766	796	CH, CNOH			
									774	814	cycle CNOH			
(772)	(770)													
			778	785	CH cycle	779	770	CH						
			792	796	torsion γ OH							(784)		γ CH, CNOC
			794	805					(802)		cycle CNOH			
						810	810	cycle				(809)		cycle CNOC
												809	821	cycle $CNOCH_3$
						827	825	CH, CNOC	(820)		CH, CNOH			
840	A_g	γ CH, cycle							840	836		840	834	γ CH
856	882											860	-	γ CH, CNOC
			863	862	cycle, CNOH									
			908	880		907		CH, CNOC						
						909	864							
									934	865	CH, CNOH			
949	944		946	953		947	951		951	951		954	955	cycle, δ CH
(967)	(998)											(1000)	-	torsion cycle
			1011	masquée					(1011)					
						1048								
1070	1070	δ CH, cycle	1068	1102	δ CH, CNOH									
									1081	1128	δ CH, CNOH			
						1039	1051	δCH, CNOC				1030	1112	δ CH $CNOCH_3$
(1125)	(1147)		1125	1159		1124	1147		(1125)			(1123)		δ CH, cycle
(1226)	(1211)		1232	1266		1241	1251		(1242)			(1247)		δ CH, cycle
1310	1304	cycle(C-C)												
			1342	1326		1340	1322	cycle δ CH	1350	1339		1349	1334	δ CH, cycle
1359	1359													
			1363	1361	cycle, δCH	1352	1368		1405	1400	cycle, CNOH	1394	1387	cycle, CNOC
(1400)	(1392)	cycle(C-C)												
			1417	1449	cycle, CNOH	1413	1519	cycle CNOC	(1433)		cycle, CNOH	(1431)		cycle, δ CH
1598	1594		1594	1560		1594	1574		1597	1562		1596	1554	cycle (C=C)
			1627	1610		1629	1601		1625	-		1630	1609	ν C=N
									(1640)			(1646)		ν C=N
(1663)	(1668)	ν C=O												
1657	1668		1644	1631		1646	1647	ν C=O						
(1708)	(1684)		1704	1740		1704	1724		(1702)			(1703)		cycle (C=C)
3060			3059			3060			(3060)			3059		
3061	3064		3059			3060			3060			3059		
				3076			3058			3077			3058	ν CH
(3062)	(3062)		3062			3063			(3062)			(3063)		
(3063)			3062			3063			3062			(3063)		

TABLEAU RECAPITULATIF XXII

- les fréquences entre parenthèses correspondent à des vibrations inactives en infra-rouge
- les fréquences soulignées correspondent à des mouvements hors du plan.

dre aux anciens mouvements inactifs en infra rouge. Les résultats de cette comparaison sont consignés dans le tableau XXII.

Nous retrouvons comme pour la monoxime O. méthyléele problème posé pour la vibration de cycle dont la fréquence, d'après nos calculs, devrait être située vers 1430 cm^{-1}, et qui est également élevée à 1520 cm^{-1} expérimentalement.

L'étude expérimentale du dérivé mono O. méthylé de la p. benzoquinone dioxime nous semble donc d'une part confirmer la symétrie centrosymétrique choisie par hypothèse pour la dioxime et son dérivé di O. méthylé, d'autre part vérifier la validité des hypothèses de base des calculs effectués.

DIOXIME DI O METHYLEE		DIOXIME MONO O METHYLEE (solide)
Calcul	Expérimental (CCl_4)	
422	425	430 - 450
483	485	485
(499)		503
504	510	515
(512)		-
(625)		600
656		618
(657)		642
751		728
(784)		760
(809)		800
809	821	828
840	834	835
860		-
(954)	955	950
(1000)		1015
1030	1112	1120
(1123)		1130
(1247)		1280
1349	1334	1335
1394	1387	1389
(1431)		1520
1596	1554	1560
1630	1609	1609
(1646)		-
(1703)		-
3059		
3059	3058	3058
(3063)		
(3063)		

Les fréquences entre parenthèses correspondent à des vibrations inactives en I.R. - Les fréquences soulignées correspondent à des mouvements hors du plan.

CONCLUSION DE L'ETUDE DES OXIMES

ET OXIMES O-METHYLEES NON SUBSTITUEES

L'application du champ de forces déterminé pour la p.benzoquinone au calcul des modes normaux de vibration des oximes de cette quinone et de leurs dérivés O-méthylés a permis d'obtenir des fréquences calculées dont les valeurs sont en bon accord avec les fréquences expérimentales (écart moyen de l'ordre de 25 cm^{-1}). Ces résultats sont d'autant plus satisfaisants qu'il subsiste une incertitude sur les constantes de force choisies pour les groupes C=N-OH et $C=N-OCH_3$, groupes dont l'étude est actuellement poursuivie au laboratoire ([56]). Les divergences les plus grandes sont constatées pour les dérivés O-méthylés et traduisent très vraisemblablement des couplages insuffisants entre le groupe $O-CH_3$ et le squelette quinonique, beaucoup plus qu'une modification importante du champ de forces caractéristique de ce dernier.

L'étude des répartitions d'énergie potentielle fait ressortir l'apparition, surtout dans la région des basses fréquences, de mouvements "nouveaux" ne dérivant pas directement et d'une manière simple de ceux de la quinone, surtout en ce qui concerne les mouvements hors du plan.

Afin de pouvoir porter notre attention sur les vibrations propres au noyau quinonique, les groupements =N-OH et $=N-OCH_3$ ont fait l'objet d'un examen purement expérimental permettant de leur attribuer des fréquences caractéristiques. Il ressort alors qu'à une exception près (bande à 1519 cm^{-1} de la p.benzoquinone oxime O-méthylée) l'ensemble des fréquences expérimentales du noyau quinonique des quatre quinones oximes étudiées est très correctement interprété par les résultats des calculs. En particulier, l'hypothèse initiale d'une structure centro-

symétrique pour la dioxime et la dioxime di O-méthylée paraît devoir être retenue et semble bien confirmée par les résultats expérimentaux concernant la dioxime mono O-méthylée où la rupture de symétrie permet de faire apparaître la plupart des fréquences actives seulement en spectrographie Raman pour les deux autres dioximes.

CONCLUSION DE LA PREMIERE PARTIE

Dans cette partie concernant les dérivés non substitués sur le noyau quinonique nous avons tenté de dégager le maximum de renseignements du calcul des modes normaux de vibration de la p.benzoquinone, des deux oximes et de leurs deux méthoxyimines qui en dérivent, et de la comparaison des résultats obtenus avec les données expérimentales.

Il apparait que le champ de forces approché déterminé à partir des résultats expérimentaux de la p.benzoquinone (et testé par ailleurs par son application aux dérivés deutériés (^{16}) permet un calcul très satisfaisant des valeurs des fréquences propres aux oximes. Ces résultats sont d'autant plus encourageants qu'à notre connaissance il existe peu de travaux de calcul des modes de vibration de molécules relativement complexes contenant des hétéroatomes.

Les tentatives de filiation, à partir des modes de vibration de la p.benzoquinone, par l'étude des répartitions d'énergie potentielle selon les différents vibrateurs, montrent que les mouvements qui semblent être le mieux conservés (en toute rigueur aucun ne l'est réellement) pour l'ensemble de la série p.benzoquinone et oximes dérivées sont ceux dont les fréquences sont supérieures à 900 cm^{-1} et qui correspondent essentiellement à des vibrations dans le plan de la molécule.

Dans la région des basses fréquences, les modifications introduites par la transformation des groupements carbonyle en groupes C=N-OH ou $C=N-OCH_3$ se traduisent par des perturbations beaucoup plus importantes et un changement de répartitions d'énergie potentielle tel qu'on peut parler de "nouveaux" modes de vibration, à quelques exceptions près.

L'établissement des "suites" de fréquences par une analyse purement expérimentale des spectres d'une série de composés nous parait donc, pour apporter des renseignements valables, devoir n'être faite qu'avec beaucoup de prudence. Cette méthode demeure cependant la seule qui permette un examen d'ensemble de séries homologues de grosses molécules.

DEUXIEME PARTIE

DERIVES SUBSTITUES SUR LE NOYAU QUINONIQUE

INTRODUCTION

Nous avons pu montrer dans la première partie que certains modes de vibration des p. benzoquinone mono- et di-oximes dérivent de ceux de la p. benzoquinone elle-même. D'autres, au contraire, présentent des différences avec les résultats obtenus pour la quinone, d'autant plus marquées que les couplages du squelette quinonique avec les vibrateurs extérieurs C=N-OH et C=N-OCH_3 sont plus grands. Les perturbations apportées par ces groupements sont d'ailleurs importantes surtout pour les modes de basses fréquences et plus encore pour les mouvements de torsion et de déformation hors du plan.

Il semble donc tout naturel, pour étudier les spectres de vibration moléculaires des p. benzoquinones mono- et di-oximes substituées sur le cyele, de prendre comme molécules de références les dérivés substitués correspondants de la p. benzoquinone, en supposant que le changement d'un groupement carbonyle en un groupe oxime ou méthoxyimine se traduira par des modifications analogues à celles constatées dans la série non substituée.

Un premier calcul des modes normaux de vibration des p. benzoquinones mono et dihalogénées vient d'être effectué au laboratoire par J. ETCHEPARE ([16]) et fait ressortir les modifications apportées au spectre de vibration de la p. benzoquinone par l'introduction d'atomes d'halogènes sur le noyau.

Nous allons donc pouvoir utiliser conjointement les résultats d'ETCHEPARE et ceux de la première partie de notre étude pour analyser les résultats expérimentaux concernant les oximes substituées sur le noyau quinonique.

A - DERIVES MONOSUBSTITUES

CHAPITRE VI

SPECTRES DE VIBRATION DE DERIVES MONOSUBSTITUES DE LA P. BENZOQUINONE

ETCHEPARE ([16]) a calculé les modes normaux de vibration des chloro-2 et bromo-2 p.benzoquinones en utilisant le champ de forces déterminé pour la p.benzoquinone (cf première partie chapitre II) sans autres modifications que celles résultant du remplacement d'un hydrogène par l'halogène. Ces modifications ont porté seulement sur les constantes de forces principales (termes diagonaux de la matrice F) du groupe C-X et aucun changement n'a été introduit pour les constantes d'intéraction retenues pour la p.benzoquinone (termes non diagonaux). En outre, l'auteur a conservé la géométrie de la quinone indiquée par TROTTER ([59]) transformant seulement la longueur d'une liaison C-H en longueur généralement adoptée pour le groupe C-X.

Nous allons résumer très brièvement l'essentiel des résultats d'ETCHEPARE qui ont déjà été comparés par l'auteur à nos résultats expérimentaux.

1°) RESULTATS THEORIQUES

Les résultats d'ETCHEPARE pour le calcul des modes normaux de vibration des deux dérivés mono substitués (Cl et Br) de la p.benzoquinone sont consignés dans le tableau XXIV dans lequel figure pour chaque fréquence calculée la répartition d'énergie potentielle selon les coordonnées internes (regroupées en un ensemble en ce qui concerne le cycle) répartition en tout point semblable pour les deux dérivés.

Fréquences calculées en cm^{-1}		REPARTITION D'ENERGIE POTENTIELLE (en %)										
Substituant		Mouvements dans le plan							Mouvements hors du plan			
Cl	Br	ν CH	β CH	ν CX	β CX	ν CO	β CO	cycle	γ CO	γ CX	γ CH	γ cycle
3063	3063	99										
3062	3062	99										
3060	3060	99										
1705	1703		14	1		15		69				
1662	1661		4	1		75		20				
1653	1653		1			74		24				
1587	1584		25	2			1	72				
1407	1402		9	4			7	80				
1341	1338		45	2		1	5	46				
1289	1288		29			1	14	55				
1190	1187		76	2			4	16				
1094	1091		56	4			4	36				
1044	1029		19	12			4	63				
<u>950</u>	<u>944</u>								11	4	34	48
<u>900</u>	<u>898</u>										78	22
848	838		6	14		5	1	73				
<u>818</u>	<u>818</u>										68	27
734	733		3			10		86				
<u>716</u>	<u>711</u>								24	15	32	25
656	648			5			9	85				
543	539		2		7		70	20				
<u>535</u>	<u>525</u>								12	16	24	46
<u>484</u>	<u>482</u>								27	14	34	21
460	452			9		8	14	68				
430	422			2		2	35	61				
322	256			30			22	48				
264	250								46	18	7	27
173	155				87		7	6				
<u>157</u>	<u>138</u>								20	41	17	18
<u>94</u>	<u>92</u>								23	1	2	73

Les fréquences soulignées correspondent aux mouvements hors du plan

TABLEAU XXIV

L'étude du tableau permet à ETCHEPARE de faire un certain nombre de remarques que nous pouvons résumer brièvement de la manière suivante.

- d'après ce calcul, les spectres de vibration des dérivés chlorés et bromés sont extrêmement voisins. Les plus fortes variations de fréquences correspondent à des mouvements qui font intervenir le vibrateur C-X tant dans son mouvement de valence que dans ses mouvements de déformation dans le plan et hors du plan.

- Si l'on compare les fréquences calculées pour les deux dérivés substitués à celle de la p.benzoquinone on ne constate de différences notables que pour les fréquences situées en dessous de 1000 cm^{-1}, c'est-à-dire pour celles qui correspondent à des mouvements susceptibles d'être couplés avec les déplacements des halogènes.

2°) RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les conclusions précédentes sont, comme l'a souligné ETCHEPARE, en parfait accord avec celles que l'on peut déduire de la comparaison des spectres d'absorption des chloro-2 et bromo-2 p.benzoquinone avec celui de la p.benzoquinone non substituée. Bien que le calcul des modes normaux de vibration n'ait pas été effectué pour la méthyl-2 p.benzoquinone nous avons tenu à examiner son spectre d'absorption qui, tout au moins pour les bandes d'absorption les plus intenses, ressemble très fortement à celui des dérivés halogénés. Toutes les fréquences de vibration dans la région comprise entre 400 et 1750 cm^{-1} pour chacun des trois dérivés substitués (Cl, Br, Me) de la p.benzoquinone ainsi que les fréquences des seules bandes de la région de 3000 cm^{-1} ayant quelque intensité sont consignées dans le tableau XXV dans lequel les bandes retenues pour être attribuées à des fréquences fondamentales sont indiquées par un tiret.

Cl		Br		CH_3	
Fréquences (cm^{-1})	ϵ_a max.	Fréquences (cm^{-1})	ϵ_a max.	Fréquences (cm^{-1})	ϵ_a max.
- 428	93	- 425	130	- 432	35
- 458	11	- 453	8	- 475	2
		- 512	8		
- 556	62	- 535	35	- 578	6
583	4				
595	5				
- 632	50	- 622	35	- 673	15
		651	2		
		670	3		
- 759	3	- 772	8		
- 776	4	- 789	7	- 782	13
- 823	160	- 819	160	- 807	110
- 847	35	- 835	20	- 881	24
- 897	400	- 899	350	- 902	270
- 978	30	- 974	310		
- 1000	460	- 988	24	- 1000	46
1024	20	1000-1010	17-23	- 1037	17
1030	1	1027	2		
1044	1	1049	2		
1064	7	1085	E		
- 1092	80	- 1093	70	- 1087	137
1114	3	1137	4	1131	30 (r CH_3)
1147	3	1157	3		
- 1182	8	- 1189	11	- 1214	13
1201	9	1193	e		
1267	E	1244	E	1277	E
1280	260	- 1274	287	- 1295	144
- 1309	130	- 1306	140	- 1341	170
- 1368	25	- 1364	30	- 1376	37
1413	6	1400	6	1389	E
1477	E	1445	3	1420-1430-1442	(def. CH_3)
- 1589	400	- 1582	430	- 1597	
1630	E	1643	E	1618	
- 1664	560	- 1669	660		
- 1685	1000	- 1680	900	- 1666	880
- 1715	40	- 1706	50	- 1714	30
- 1733	E			1732	E
- 3067	8	- 3067	8	- 3044	5

Dérivés mono-substitués de la p. benzoquinone

TABLEAU XXV

3°) MODES NORMAUX DE VIBRATION DES DERIVES MONO SUBSTITUES

ETCHEPARE a pu faire correspondre à chacune des fréquences calculées pour les chloro-2 et bromo-2 p.benzoquinone une fréquence expérimentale en ne tenant compte que des bandes d'absorption les plus intenses, les correspondances ayant, bien entendu, été faites en essayant de placer en face de chaque valeur calculée la valeur observée la plus proche. Ces correspondances étant admises, la nature de chacun des modes normaux de vibration est alors définie par la répartition d'énergie potentielle sur les différentes coordonnées internes (Tableau XXVI)

DERIVES MONOSUBSTITUES DE LA PARABENZOQUINONE

Chloro	Cal.	3063	3062	3060	1705	1662	1653	1587	1407	1341	1289	1190	1094	1044	950
	Exp.	3067	3067	3067	1715	1685	1664	1589	1368	1309	1280	1182	1092	1000	978
	Cal.	900	848	818	734	716	656	543	535	484	460	430			
	Exp.	897	847	823	776	759	632	556	-	458		428			
Bromo	Cal.	3063	3062	3060	1703	1661	1653	1584	1402	1338	1288	1187	1091	1029	944
	Exp.	3067	3067	3067	1706	1680	1669	1582	1364	1306	1274	1189	1093	974	988
	Cal.	898	838	818	733	711	648	539	525	482	452	422			
	Exp.	899	835	819	789	772	622	535	512	453		425			

TABLEAU XXVI

L'analyse des répartitions d'énergie potentielle a permis à ETCHEPARE de montrer que l'on retrouvait pour les dérivés monosubstitués certains des anciens modes de vibration de la p.benzoquinone, à peine modifiés.
Par contre, d'autres mouvements (en particulier certaines vibrations du squelette ([16])) font intervenir des couplages avec le substituant, si bien que les modes normaux de vibration sont différents de ceux de la p.benzoquinone. Il est alors tout à fait remarquable de constater qu'on trouve dans le spectre de la méthyl-2 p.benzoquinone les bandes correspondant à ces

nouveaux mouvements, à des positions traduisant d'ailleurs que l'effet du CH_3, s'il est d'une nature analogue, se marque différemment, comme on pouvait s'y attendre, de celui des halogènes.

Dans le tableau XXIV on peut remarquer que nous avons rassemblé sous une même appellation "cycle" les pourcentages d'énergie potentielle donnés par ETCHEPARE et correspondant aux coordonnées internes décrivant les mouvements des doubles et simples liaisons et les déformations des angles du noyau. Il apparait dans ces conditions que certains modes de vibration de la p.benzoquinone sont plus ou moins bien conservés quant à cette répartition "globale".

Compte tenu, d'une part de cette remarque, d'autre part des filiations expérimentales qu'on pouvait proposer au seul examen comparatif des spectres, il nous semble possible de faire dériver la plupart des vibrations des dérivés substitués(pour la région spectrale comprise entre 400 et 1750 cm^{-1}) de celles de la p.benzoquinone.

Il est bien évident qu'une analyse détaillée des répartitions d'énergie potentielle selon chaque vibrateur conduirait à considérer comme un cas particulier chaque molécule. C'est pourquoi nous pensons que l'aspect purement expérimental (position des bandes, ε_{max} apparent) doit tempérer les résultats bruts du calcul.

Le tableau XXVII suivant résume, mieux qu'une discussion détaillée, nos principales conclusions.

PARA BENZOQUINONE			HALOGENO-2 P. BENZOQUINONE				
			Chloro-2		Bromo-2		
Cal.	Exp.	(1)	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	(1)
402	408	β C=O	430	428	422	425	cycle β C=O
(445)	(443)	cycle	460	458	452	453	cycle ν CX
528	506	γ C=O	484		482		γ C=O - γ CX
(479)A_u	-	δ cycle	535	583	525	512	δ cycle γ CX
(517)	(476)	β C=O →	543	556	539	535	β C=O
(604)	(600)	cycle →	656	632	648	622	cycle
708	729	cycle →	734	776	733	789	cycle
(744)	(798)	γ CH	716	759	711	772	cycle - γ CH γ CX
(745)	(745)	γ CH					
(840)A_u	-	γ CH	818	823	818	819	γ CH couplé
(772)	(770)	cycle	848	847	838	835	cycle ν CX
856	882	γ CH →	900	897	898	899	γ CH
(967)	(998)	γ CH cycle →	960	978	944	988	δ cycle - γ CH
949	944	cycle	1044	1000	1029	974	cycle - ν CX
1070	1070	β CH cycle →	1094	1092	1091	1093	β CH - cycle
(1170)	(1147)	β CH					
(1226)	(1211)	β CH	1190	1182	1187	1189	β CH
1310	1304	cycle couplé →	1289	1280	1288	1274	cycle - β CH
1359	1359	β CH →	1341	1308	1338	1306	β CH - cycle
(1400)	(1392)	cycle →	1407	1368	1402	1366	cycle
1598	1594	cycle →	1587	1589	1584	1582	cycle
1657	1668	ν C=O →	1653	1662	1653	1669	ν C=O
(1663)	(1668)	ν C=O →	1662	1683	1661	1680	ν C=O
(1708)	(1684)	cycle →	1705	1715	1703	1706	cycle

TABLEAU XXVII

- (1) Contributions principales d'après les répartitions d'énergie potentielle. Lorsque ces dernières permettent une filiation certaine, elle est indiquée par un trait horizontal traversant la ligne séparant la quinone non-substituée des halogeno-quinones. Les fréquences nouvelles sont séparées de celles de la p. benzoquinone par un trait vertical. La disposition sur une même ligne sans aucun de ces deux signes, signifie qu'il est possible d'effectuer une filiation, mais que les répartitions d'énergie potentielle sont cependant un peu différentes.

CHAPITRE VII

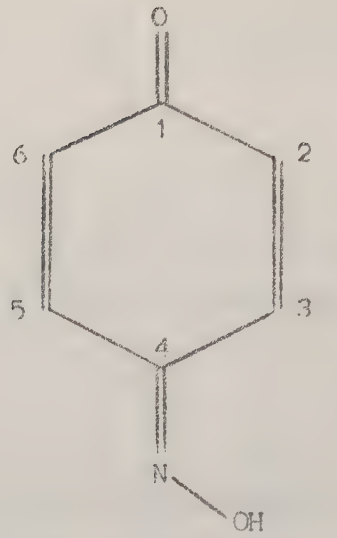
SPECTRES DE VIBRATION DANS L'INFRA ROUGE DES OXIMES O-METHYLEES DE P. BENZOQUINONES SUBSTITUEES

Comme nous l'avons déjà souligné dans la première partie, les dérivés O-méthylés sont considérablement plus solubles que les oximes dans les solvants spectroscopiques usuels. En fait, plus encore pour les dérivés substitués, ils se prêtent seuls à une étude complète de l'état dissous. C'est la raison qui nous conduit, dans ce chapitre, à examiner les résultats concernant les méthoxyimines afin d'en retirer le maximum d'informations susceptibles d'être utilisées, dans le chapitre suivant, pour les oximes dont l'étude n'a pu être effectuée qu'à l'état solide.

1°) ISOMERIE

a) Isomères de position

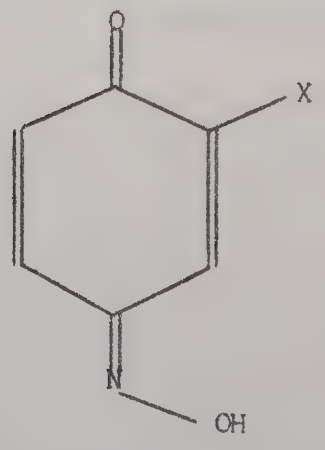
La dissymétrie introduite par le remplacement d'un groupement carbonyle par un groupe C=NOH fait que pour les dérivés substitués sur le cycle quinonique il existe des isomères de position.



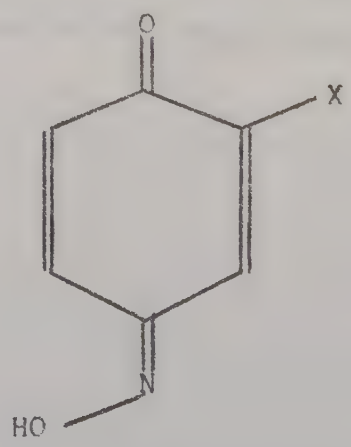
Dans tout ce qui suit, nous conviendrons d'adopter pour le cycle quinonique la numérotation indiquée ci-dessus. Tous les dérivés substitués (Cl, Br, Me) en 2 et 3 ont été préparés au laboratoire (Appendice I) et leurs spectres d'absorption I.R. enregistrés dans la région 4000-400 cm^{-1}.

b) Isomère géométrique

La dissymétrie introduite sur le cycle par la présence d'un substituant fait que l'on peut prévoir, théoriquement, l'existence pour chacun des dérivés substitués en 2 ou 3, d'une isomérie du type syn et anti (isomérie classique pour les composés possédant la fonction oxime).



(syn)



(anti)

En fait, il semble peu probable à cause de l'encombrement stérique qu'une telle isomérie existe lorsque le substituant est en ortho du groupement =N-OH (dérivés substitués en 3).

Dans le cas des dérivés substitués en 2, cette isomérie est par contre possible. Cependant, le seul cas signalé par KHERMANN ($\frac{44 \text{ Bis}}{-}$), de séparation d'isomères syn et anti concerne la chloro 2 p. benzoquinone oxime o-méthylée. Nous avons, comme cet auteur, isolé deux produits ayant des points de fusion différents (95° et 125°) mais nous n'avons pu réussir à obtenir de séparations pour d'autres dérivés.

c) Influence des isoméries sur les spectres de vibrations moléculaires

α) Isomérie syn-anti

Les spectres des deux chloro-2 p. benzoquinone oximes o-méthylées séparées sont pratiquement identiques tant à l'état solide qu'à l'état dissous. Tout au plus observe-t'on des modifications d'intensité de certaines bandes (nous avons vérifié que ces variations ne pouvaient être imputées à des traces d'impuretés : quinone correspondante, oxime non méthylée...). Il ne semble donc pas possible de déceler la présence d'un mélange d'isomères dans les cas où il n'a pas été possible de les séparer, à partir d'éventuels dédoublements de bandes, puisque dans le cas précédent on obtient des valeurs identiques pour toutes les fréquences. Il faut donc admettre que la perturbation locale apportée est trop faible pour être décelée par spectroscopie infra rouge et que d'autres moyens d'études (R.M.N. par exemple) seraient nécessaires pour examiner ce cas d'isomérie.

β) Isomérie de position

La position du substituant introduit à l'opposé du cas précédent, une différenciation très nette des dérivés substitués en 2 ou en 3, se traduisant à la fois par des modifications d'intensité et des variations de fréquences suffisamment nettes, sans être extrêmement importantes pour qu'il n'existe pas d'ambiguïté. Nous tenterons plus loin de relier ces variations aux modifications des modes normaux de vibration apportées par la présence du substituant.

2°) ETUDE DES P. BENZOQUINONES MONOXIMES O. METHYLEES SUBSTITUEES

Pour chacun des isomères de position (substitution en 2 ou 3) nous avons préparé les dérivés chlorés, bromés et méthylés. Leurs spectres d'absorption dans l'infra rouge ont été enregistrés dans la région comprise entre 4000 et 400 cm^{-1}.

Tous les spectres d'absorption de ces composés O. méthylés présentent à 3000, 1400 et 900 - 1100 cm^{-1} les bandes d'absorption caractéristiques du groupement $NOCH_3$ (chapitre V). Dans notre étude nous écarterons systématiquement les fréquences de vibration que nous avons pu attribuer d'une façon certaine aux mouvements des groupes $N\text{-}O\text{-}CH_3$ et nous ne les ferons pas figurer dans les tableaux récapitulatifs.

a) Résultats expérimentaux

Dans le tableau XXVIII nous avons fait figurer les fréquences observées, entre 400 et 1750 cm^{-1} ainsi que celles correspondant aux vibrations de valence des CH, pour les six composés substitués de la p. benzoquinone oxime O. méthylée. Les diverses régions du spectre ont été placées en face l'une de l'autre sans chercher à faire de filiation au travers de la série.

TABLEAU XXVIII

SUBSTITUTION EN 2						SUBSTITUTION EN 3					
Cl		Br		Me		Cl		Br		Me	
cm^{-1}	εa	cm^{-1}	εa	cm^{-1}	ε a	cm^{-1}	ε a	cm^{-1}	εa	cm^{-1}	ε a
448	67	430	40			435	160	420	95		
						465	9	465	10	468	11
				488	34					492	20
542	41	531	40	555	8					525	ff
573	15	565	10	568	7					540	ff
589	41	588	40	592	44	595	58	593	48	588	50
647	80	626	80							653	7
		655	35	652	6	600	41	642	30	688	ff
679	7			695	70					700	12
710	4			715	E						
743	6	742	10	752	16	741	13	740	15	755	14
784	ff										
797	9	799	ff	798	75	778	f	775	f		
807	12										
824	250	822	280	815	200	810	160	808	130	806	100
855	230	841	140	881	E	824	425	820	280	818	300
885	700	866	570	894	300	849	160	828	320	885	400
893	295	894	260	907	180	881	500	883	400	905	E
1006	440	984	340	1006	270	1008	245	985	200	1008	53
								1100	ff		
1110	60	1105	92	1098	210	1112	95	1117	90	1109	110
1199	E	1198	E	1223	e	1165	E				
1208	43	1204	53	1230	66	1218	50	1220	40	1240	40
1250	6	1250	ff	1245	E	1237	f	1255	E		
1315	210	1309	180	1315	80	1286	230	1277	200	1289	90
1325	E130	1316	E	1324	E	1324	8			1342	8
1346	25	1343	40	1378	60	1360	80	1356	50	1370	70
1404	f	1395	f	1395	8	1391	150	1388	140	1378	70
1517	190	1516	140	1524	140	1517	340	1519	250	1515	120
1568	120	1562	120	1591	50	1567	300	1562	200	1586	80
1618	50	1617	45	1627	(10)	1613	8	1606	10	1606	8
1639	E										
1662	570	1658	600	1646	820	1645	1200	1637	500	1653	1000
1723	6	1739	10	1718	10	1723	17	1745	10	1736	8
				1744	f						
3077	16	3077	11	3058	6	3086	10	3067	10	3044	6

b) Etude qualitative des résultats expérimentaux

Une simple étude comparative des spectres d'absorption pour les six dérivés substitués de la p. benzoquinone monoxime O. méthylée permet de faire les remarques générales suivantes :

α) -

Pour un substituant quelconque les spectres d'absorption des deux isomères géométriques possibles sont différents. On note parfois des variations appréciables dans l'intensité des bandes et pour certaines régions les fréquences de vibration observées semblent ne plus se correspondre. La position du substituant est certainement un élément important à prendre en considération dans l'étude des spectres de vibration des p. benzoquinones monoximes O. méthylées substituées.

β) -

Nous retrouvons un fait déjà signalé pour les p. benzoquinones substituées: les spectres des dérivés chlorés et bromés (dans la région analysée) sont semblables mais diffèrent de celui du dérivé non substitué et même parfois de ceux obtenus pour les méthyl-p. benzoquinone monoximes O. méthylées.

γ) -

Pour toute une série de composés possédant un substituant sur le cycle quinonique on trouve, dans différentes régions du spectre certaines bandes d'absorption très fixes en position et d'intensités comparables dont il serait logique de vouloir faire des "suites" à condition toutefois de pouvoir affirmer qu'elles correspondent à des modes de vibration comparables.

c) Bases du dépouillement des résultats expérimentaux

Les remarques que nous venons de faire nous permettent de supposer que les perturbations apportées par une monosubstitution sur le cycle de la p. benzoquinone ou de sa monoxime O. méthylée sont voisines.

α) Influence de la position du substituant.

Pour les p. benzoquinones monoximes O. méthylées substituées un nouveau problème est posé : celui de l'influence de la position, sur le noyau quinonique du substituant.

Nous pensons qu'il faut revenir à l'étude des modes normaux de vibration des composés chlorés et bromés de la p. benzoquinone faite par ETCHEPARE pour trouver l'origine des différences observées dans les spectres d'absorption des isomères géométriques des dérivés substitués de la p. benzoquinone oxime O. méthylée.

En effet, une analyse détaillée des répartitions des énergies potentielles sur les différents vibrateurs des halogénoquinones montre que ces vibrateurs, en particulier ceux qui composent le cycle, sont nettement différenciés, la symétrie qui existait pour les mouvements de la p. benzoquinone n'étant plus conservée.

Ce résultat transposé au problème de l'oxime O. méthylée montre que les vibrateurs du cycle qui interviennent dans un mode normal de vibration déterminé vont dépendre de la position du substituant sur le noyau, d'où découlent, à notre avis, les différences constatées dans les spectres d'absorption de chaque paire d'isomères étudiée.

β) Remarques préliminaires

Nous ne disposons pas, pour les oximes O. méthylées sur le noyau, du calcul des modes normaux de vibration. Il est donc nécessaire de procéder à une analyse basée sur les résultats théoriques obtenus pour les oximes non substituées et les dérivés mono halogénés de la p. benzoquinone.

Les calculs effectués nous ont permis de mettre en évidence (chapitre V) que la p. benzoquinone et la p. benzoquinone monoxime O. méthylée possèdent certains modes de vibration qui se ressemblent dans la mesure où l'on ne tient compte que des vibrateurs qui participent fortement au

mouvement. C'est ainsi que certaines filiations pour les spectres d'absorption de ces deux molécules ont pu être proposées.

ETCHEPARE (16) a fait, pour des dérivés halogénés de la p. benzoquinone, un travail analogue et il résulte de son analyse, cette fois encore, que certains modes normaux de vibration de la p. benzoquinone ne sont que légèrement modifiés lorsqu'on passe aux dérivés monosubstitués. On peut ainsi, en travaillant de proche en proche, définir, à partir des résultats calculés pour la monoxime O. méthylée d'une part, les mono halogéno p. benzoquinones, d'autre part, les mouvements qui dans la série des dérivés substitués analysés doivent se correspondre. Bien entendu nous n'avons jamais perdu de vue l'aspect expérimental : certaines "suites" peuvent être dégagées au seul vu des spectres et sont confirmées par les résultats des calculs; d'autres au contraire nous ont semblé être dûes à des coïncidences expérimentales fortuites.

L'ensemble de l'analyse a été fondé sur les remarques suivantes :

- Pour les calculs des modes normaux de vibration qu'ETCHEPARE ou nous même avons pu effectuer, la comparaison des résultats théoriques et expérimentaux implique une correspondance, fréquence calculée - fréquence expérimentale, dont dépend l'attribution proposée. Rappelons que nous avons toujours fait correspondre aux fréquences calculées les valeurs expérimentales les plus voisines. Cette correspondance n'ayant jamais posé de problèmes réels nous justifions par là même, nous semble-t-il , la validité du champ de forces utilisé.

- Nous allons faire notre étude des monoximes O. méthylées substituées en nous basant sur les données d'ETCHEPARE (16) pour les halogénoquinones, c'est-à-dire que nous supposons que les deux perturbations apportées par l'oximation et la substitution d'un hydrogène par un halogène ne vont modifier que légèrement le champ de forces propre à la p. benzo-

quinone. Nous pensons que les plus grosses modifications, lorsqu'on passe d'une p.benzoquinone substituée à son oxime O.méthylée, sont dûes essentiellement à l'introduction de nouveaux couplages et non pas à de fortes variations de constantes de forces (principales et d'intéraction) qui nécessiteraient des perturbations profondes dans les structures électroniques des molécules.

Cette remarque nous paraît s'appliquer encore plus particulièrement aux déformations hors du plan de la molécule. En effet, l'analyse des répartitions d'énergie potentielle correspondant à ces mouvements montre, tant pour la p. benzoquinone que pour ses dérivés substitués ou ses oximes que les vibrations hors du plan, à quelques exceptions près (principalement les déformations γCH relativement peu couplées avec le cycle), font intervenir tous les vibrateurs, et particulièrement ceux du groupe complexe C=N-O-CH_3 (ou C=N-OH) lorsqu'on le substitue à un carbonyle. On doit donc attendre, et on vérifie expérimentalement , au passage d'une quinone à ses oximes, des modifications notables des spectres dans la région inférieure à 900 cm^{-1}.

Pour cette raison, dans toute l'étude qui suivra, nous séparerons le domaine étudié en deux régions, inférieure et supérieure à cette valeur.

d) Analyse des résultats expérimentaux

α - Région de 3000 cm^{-1}

Il n'y a aucune difficulté à attribuer, à l'ensemble des trois vibrations ν CH attendues, la seule bande de cette région présentant quelque intensité notable ($\varepsilon_a \simeq 10$) et qui se montre, comme dans les quinones, sensible à la nature du substituant et à sa position :

Substitué en 2			Substitué en 3			non substitué
Cl	Br	Me	Cl	Br	Me	
3077	3077	3068	3080	3067	3044	3058

β - Région de 900 à 1750 cm^{-1}

ETCHEPARE a pu montrer pour les halogénoquinones que la substitution sur le cycle affectait très modérément les fréquences de cette région. Nous avons obtenu un résultat similaire pour le passage de la quinone à ses oximes. Il ne semble donc pas y avoir de grosses difficultés à proposer les filiations retenues dans le tableau XXIX, établies en comparant les résultats tant théoriques qu'expérimentaux de la p. benzoquinone et de sa monoxime O. méthylée et de ses dérivés mono halogénés aux seuls résultats expérimentaux des oximes O. méthylées de quinones substituées. Nous n'avons porté dans ce tableau, qui sera suivi d'une brève analyse, que ces derniers résultats en soulignant les attributions retenues par l'indication du vibrateur (ou de l'ensemble de vibrateurs cycle $CNOCH_3$) paraissant intervenir d'une manière prépondérante.

Dérivés substitués en 2			Dérivés substitués en 3			Attributions
Cl	Br	Me	Cl	Br	Me	
1006(440)	984(340)	1006(270)	1008(245)	985(200)	1008(53)	cycle νC-X
1110(60)	1105(92)	1098(210)	1112(95)	1117(90)	1109(110)	βCH cycle
1208(43)	1204(53)	1230(66)	1218(50)	1220(40)	1240(40)	βCH cycle
1315(210)	1309(180)	1315(80)	1286(230)	1277(200)	1289(90)	βCH cycle
1325(E130) 1346(25)	1343(40)	1378(60)	1360(80) 1391(150)	1356(50) 1388(140)	1370(70) 1378(70)	cycle βCH
1517(190)	1516(140)	1524(140)	1517(340)	1519(250)	1515(120)	cycle $CNOCH_3$
1568(120)	1562(120)	1591(50)	1567(300)	1562(200)	1586(80)	cycle βCH
1658(50)	1617(47)	1627(10)	1613(8)	1606(10)	1606(8)	νC=N ν C=O
1662(570)	1658(600)	1646(820)	1645(1200)	1637(500)	1653(1000)	νC=O ν C=N
1723(6)	1739(10)	1718(10)	1723(17)	1745(10)	1736(8)	cycle βCH

TABLEAU XXIX

(les valeurs indiquées entre parenthèses correspondent au coefficient d'extinction moléculaire apparent au maximum de la bande).

- Fréquences " ν C=O"

Les fréquences attribuées principalement au groupement carbonyle sont plus élevées pour les dérivés halogénés en 2 que pour les substitués en 3. L'halogène provoque donc une élévation de la fréquence du carbonyle voisin. On peut constater un effet de sens inverse pour les dérivés méthylés.

Dans le cas des p.benzoquinones correspondantes, DESCHAMPS (15) avait constaté un dédoublement qu'il avait tenté d'interpréter, à partir d'une étude par la méthode de HUCKEL, par l'influence du substituant sur la structure électronique (effet de conjugaison et effet de champ) traduite par des paramètres de perturbation. Il justifiait ainsi les dédoublements observés pour une vingtaine de quinones, mais parvenait en l'absence de critères permettant d'attribuer les fréquences expérimentales plus particulièrement à l'un ou l'autre des deux carbonyles, à des conclusions opposées quant au sens de variation.

Disposant maintenant des critères expérimentaux résultant de la présence d'un seul carbonyle dans chacun des deux isomères, nous pouvons affirmer les attributions pour les quinones correspondantes et nous avons pu rapidement vérifier qu'on pouvait choisir des paramètres, permettant de rendre compte convenablement du phénomène par application de la méthode utilisée par DESCHAMPS.

- Fréquences " ν C=N"

Bien que la double liaison C=N soit engagée dans un ensemble, ce vibrateur intervient d'une manière relativement prépondérante d'une part dans le mouvement du carbonyle analysé ci-dessus, d'autre part dans le mouvement correspondant à une fréquence calculée légèrement plus basse pour les quinones oximes non substituées. Il faut attendre comme nous l'avons déjà dit une bande de faible intensité, ce qui la différencie très nettement de celle attribuée au carbonyle.

Il correspond (en bon accord avec la position calculée) la suite de bandes faibles à 1610 ± 10 cm^{-1}, correspondant à celles indiquées dans le tableau XXII pour les oximes non substituées. Cette bande est malheureusement trop peu intense pour pouvoir caractériser nettement les oximes de quinones.

- Fréquences de cycle

Il ne se présente pas de difficultés pour retrouver les deux fréquences de la p. benzoquinone aux environs de 1700 cm^{-1} (ex A_g) et 1590 cm^{-1} (ex B_{3u}) cette dernière restant l'une des fréquences les plus "caractéristiques".

On retrouve également aisément l'une des fréquences caractérisant le cycle quinonique couplé avec le mouvement de valence C-X, signalée par ETCHEPARE pour les halogénoquinones, et située comme dans ces dernières aux environs de 1000 cm^{-1}.

Par contre, comme pour l'oxime O. méthylée non substituée elle-même, on observe une bande, très fixe en position à 1520 ± 4 cm^{-1}, qui ne peut correspondre qu'à la valeur calculée 1413 cm^{-1}. Nous avons déjà dit qu'il nous semblait y avoir là une mauvaise estimation des couplages entre le cycle et le groupe $C=N-O-CH_3$ (cf page 91).

Pour les dérivés substitués en 3 on observe dans la région de 1400 cm^{-1} deux bandes d'absorption relativement intenses plus ou moins séparées suivant la nature du substituant.

L'une d'entre elles correspond certainement à la fréquence de vibration couplée "cycle βCH" qui, pour les dérivés substitués en 2, est à 1360 ± 10 cm^{-1} (valeur moyenne pour les 3 composés chloré, bromé et méthylés).

Il est difficile, pour l'instant, de proposer une explication cohérente pour ce cas particulier de dédoublement.

- Fréquences de déformation des CH

Pour la p. benzoquinone comme pour sa monoxime O. méthylée nos calculs de modes normaux de vibrations ont montré que ces deux molécules avaient en commun quatre mouvements faisant intervenir principalement les déformations planes des CH.

ETCHEPARE ([16]) a pu montrer pour les p. benzoquinones monosubstituées qu'on ne trouvait que trois vibrations attribuables principalement aux β CH : deux d'entre elles semblent dériver des anciens mouvements B_{2u} et B_{3u} de la p. benzoquinone tandis que la troisième correspond à un nouveau mode de vibration résultant probablement de la superposition des anciens modes A_g et B_{1g}. L'analyse des répartitions d'énergie potentielle montre d'ailleurs que c'est la liaison CH voisine du substituant qui est pratiquement seule à être déformée dans ce mouvement dont la fréquence semble être "caractéristique" de la déformation du CH isolé entre les deux vibrations C=O et C-X.

Ces divers résultats nous ont évidemment guidé dans les attributions concernant les dérivés substitués de la p. benzoquinone monoxime O. méthylée. Les conclusions auxquelles aboutit ETCHEPARE pour les halogéno p. benzoquinones peuvent être reprises sans être modifiées pour les oximes O. méthylées correspondantes.

P. BENZOQUINONE	MONOXIME O-METHYLEE NON SUBSTITUEE	DERIVES MONOSUBSTITUES DE LA MONOXIME O-METHYLEE
A_g (1147)	1147 cm^{-1}	1218 ± 18 cm^{-1}
B_{1g} (1211)	1251 cm^{-1}	
B_{2u} (1359)	1368 cm^{-1}	1371 ± 25 cm^{-1}
B_{3u} (1070)	1091 cm^{-1}	1107 ± 10 cm^{-1}

Fréquences des vibrations de déformation dans le plan des CH

γ - Région de 400 à 900 cm^{-1}

C'est dans cette région que l'on attend la plupart des fréquences de vibration correspondant aux mouvements de déformation hors du plan qui, comme nous l'avons déjà dit posent des problèmes de filiation par suite des couplages. Les mouvements dans le plan sont eux-mêmes davantage perturbés que ceux de la région précédente, aussi bien par le remplacement d'un groupement carbonyle par un groupe $CNOCH_3$ que par la substitution d'un hydrogène par un halogène.

Si on analyse les spectres d'absorption des dérivés substitués de la monoxime O. méthylée on constate d'ailleurs des variations importantes dans les positions des fréquences correspondant aux bandes les plus intenses et ces variations sont telles qu'il est difficile de trouver une correspondance univoque entre les bandes d'absorption observées dans les spectres des différents composés étudiés.

1 - Exemple de la région 800-900 cm^{-1}

Pour situer le problème par un exemple, analysons la région comprise entre 800 cm^{-1} et 900 cm^{-1} pour laquelle on observe quatre bandes intenses pour les dérivés monohalogénés (en 2 ou 3) de la monoxime O. méthylée et trois pour les mono halogéno p. benzoquinones.

P. BENZOQUINONE MONOXIME O-METHYLEE				P. BENZOQUINONE	
Chloro-2	Bromo-2	Chloro-3	Bromo-3	Cl	Br
		810 (160)	808 (100)		
					819 (160)
824 (250)	822 (280)	824 (425)	820 (280)	823 (160)	
			828 (330)		
					835 (20)
855 (230)	841 (140)	849 (160)		847 (35)	
	866 (570)				
885 (700)					
893 (E295)	894 (260)	881 (500)	883 (400)	897 (400)	899 (350)

- On doit tout d'abord admettre que dans les monoximes O. méthylées il existe, par rapport aux p. benzoquinones, une nouvelle bande (dans cette région) qui, comme nous l'avons évidemment vérifié, ne correspond pas à une bande des quinones qui serait située légèrement en dehors de l'intervalle étudié.

- On peut raisonnablement, si l'on compare entre elles respectivement les monoximes O. méthylées substituées en 2, celles substituées en 3 et enfin les mono halogéno p. benzoquinones, proposer les filiations lorsqu'on passe aux composés chlorés et bromés :

Oxime O-méthylée (fréquences en cm^{-1})		Halogèno p. benzoquinone (fréquences en cm^{-1})
Substitué en 2	Substitué en 3	
(824 - 822)	(810 - 808)	(823 - 819)
(855 - 841)	(824 - 820)	(847 - 835)
(885 - 866)	(849 - 828)	(897 - 899)
(893 - 894)	(881 - 883)	

Par contre le seul examen des données expérimentales ne peut absolument pas permettre de faire de correspondances univoques lorsqu'on examine l'ensemble des six dérivés. Il est nécessaire de revenir aux modes normaux de vibration et de déterminer les modifications apportées par la présence d'une part d'un substituant sur le cycle, d'autre part par celle d'un groupement $C{=}NOCH_3$.

- Dans les halogéno p. benzoquinones les calculs d'ETCHEPARE montrent qu'il existe deux mouvements qui font intervenir principalement les déformations hors du plan des CH (plus de 60% de l'énergie potentielle).

Chloro 2 p. benzoquinone (fréquences en cm^{-1})		Bromo 2 p. benzoquinone (fréquences en cm^{-1})	
Cal.	Exp.	Cal.	Exp.
900	897	898	899
818	823	818	819

La plus haute de ces fréquences correspond (d'après les répartitions d'énergie potentielle) à la seule vibration γCH active en Infra-Rouge de la p. benzoquinone, soit 882 cm^{-1} (B_{1u}); c'est dire que pour ce mouvement la substitution n'apporte aucune modification importante.

Ce mode de vibration existe encore dans l'oxime O. méthylée; la fréquence correspondante est située à 864 cm^{-1} (Tableau XXII). Puisque la substitution d'un hydrogène par un halogène ne perturbe que très peu ce mouvement dans les p. benzoquinones, il doit en être de même pour les monoximes O. méthylées et nous proposons d'attribuer à une vibration de déformation γCH la suite :

(885 - 866) (881 - 883) (897 - 899)

Pour les oximes O. méthylées substituées en 2 nous avons choisi les fréquences proposées plutôt que celles situées respectivement à 893 et 944 cm^{-1} pour les composés chlorés et bromés en considérant d'une part l'intensité des bandes observées et d'autre part que dans l'oxime O. méthylée non substituée la fréquence γ CH concernée (864 cm^{-1}) est

un peu plus basse que dans la p. benzoquinone tant expérimentalement que par le calcul (Exp. 882 cm^{-1}).

Un raisonnement analogue nous conduit à retenir pour le second mouvement γCH qui, d'après les calculs, d'une part se conserve dans la série des dérivés halogénés de la p. benzoquinone et d'autre part est situé à une fréquence très proche dans la monoxime O. méthylée, les fréquences :

Monoxime O. méthylée	Monoxime O. méthylée substituée				p. benzoquinone substituée	
	Chloro-2	Bromo-2	Chloro-3	Bromo-3	Cl	Br
824 cm^{-1}	824cm^{-1}	822 cm^{-1}	824 cm^{-1}	820 cm^{-1}	823 cm^{-1}	819 cm^{-1}

- Dans les quinones halogénées, ETCHEPARE a mis en évidence l'apparition de nouvelles fréquences faisant intervenir le mouvement de valence C-X couplé avec des vibrations du cycle et suffisamment éloignées en position des ex-fréquences de cycle comme de la fréquence habituelle ν C-X

En particulier il en existe une pour les monohalogéno quinones dont la fréquence se situe dans la région qui nous intéresse, faisant intervenir pour 14% le mouvement de valence C-X : chloro-2 p. benzoquinone 847 cm^{-1}, Bromo 2 p. benzoquinone 835 cm^{-1}.

Il nous semble normal de retrouver dans les halogéno quinones monoximes O. méthylées une bande, correspondant à un tel mouvement couplé, au voisinage des positions trouvées pour les quinones et subissant à peu près le même effet au changement de substituant.

Nous retenons les couples suivants pour les quatre halogéno quinones monoximes.

Chloro-2	Bromo-2	Chloro-3	Bromo-3
855 cm^{-1}	841 cm^{-1}	849 cm^{-1}	828 cm^{-1}

Dans les méthyl (2 ou 3) p. benzoquinone monoximes, l'effet du groupe méthyle nous paraît devoir être assez différent de celui des halogènes ce qui nous paraît expliquer d'une part que les isomères 2 et 3 se différencient moins nettement, d'autre part qu'il n'y ait pas dans ces dérivés une bande exactement située au voisinage de celles observées pour les halogéno quinones monoximes.

- Etant données les valeurs retenues dans les paragraphes précédents pour les deux vibrations γCH et pour la vibration couplée cycle - ν CX il nous reste pour les halogénoquinones oximes O. méthylées les couples :

(893 - 894) cm^{-1} pour les dérivés substitués en 2

et

(810 - 808) cm^{-1} pour les dérivés substitués en 3

La logique interne de notre raisonnement nous conduit donc à admettre que la position du substituant modifie une fréquence en passant des isomères 2 aux isomères 3, ce qui n'est pas tellement surprenant lorsqu'on considère les couplages importants entre tous les vibrateurs que nous avons déjà soulignés pour les mouvements hors du plan mettant en jeu le cycle.

Nous avons tenté de déterminer l'origine de cette bande et nous pensons qu'elle dérive d'un mode de la p. benzoquinone monoxime O. méthylée différent de ceux de la quinone par l'intervention d'un couplage cycle - $CNOCH_3$.

En effet le calcul montre pour ce dernier composé que deux fréquences correspondant à des mouvements hors du plan sont confondues (907 et 908 cm^{-1}). Expérimentalement on trouve dans la région une seule bande (864 cm^{-1} ε a = 1000) dont l'intensité apparente est anormale si

on la compare à celles des diverses bandes des dérivés mono substitués. Nous pensons donc qu'elle est dûe à la superposition de deux bandes, l'une correspondant au mouvement γ CH, l'autre à une déformation cycle - $CNOCH_3$ hors du plan.

La substitution aurait pour effet de séparer les deux fréquences, très faiblement dans le cas des dérivés méthylés (894 - 907 pour l'isomère 2 et 885 - 903 pour l'isomère 3), un peu plus pour les dérivés 2 halogénés (885 - 895 pour Cl, 866 - 894 pour Br) et très fortement pour les dérivés halogénés en 3 (881 - 810 pour Cl, 883 - 808 pour Br).

L'ensemble des attributions proposées pour cette région analysée en détail à titre d'exemple est résumé dans le tableau XXX.

p. benzoquinones oxime O. méthylée (fréquences en cm^{-1})				p. benzoquinone (fréquences en cm^{-1})		Attributions
Cl-2	Br-2	Cl-3	Br-3	Cl	Br	
824	822	824	820	823	819	CH
855	841	819	828	847	835	cycle C-X
893	894	810	808			cycle $CNOCH_3$
885	866	881	883	897	899	CH

TABLEAU XXX

On voit donc que l'examen conjoint des résultats des calculs et des données expérimentales conduit à proposer des attributions "filiées", que la seule analyse des spectres ne permettait pas d'envisager, dans lesquels on retrouve en définitive une superposition pondérée des perturbations apportées par la présence d'un substituant (Cl, Br, Me) et par le remplacement d'un groupe carbonyle par un groupement $CNOCH_3$.

2 - Pour la région 400 - 800 cm^{-1}, les mêmes hypothèses conduisent à admettre que seuls deux modes de vibration sont communs à la p. benzoquinone monoxime O. méthylée et à ses dérivés substitués. Ces deux mouvements, dont l'origine se déduit des spectres calculés et expérimentaux de la p. benzoquinone et ses dérivés halogénés sont des vibrations de cycle quinonique dont les fréquences ont pour valeur dans l'oxime O. méthylée non substituée 652 et 755 cm^{-1} (Tableau XXII)

En outre, pour les mouvements du plan de l'oxime O. méthylée (Tableau IX) on trouve par le calcul à 570 cm^{-1} (expérimentalement 577 cm^{-1}) une fréquence correspondant à une vibration qui fait intervenir fortement la déformation plane de l'angle NOC couplé avec le cycle. C'est un mouvement qui n'existe évidemment pas pour la p. benzoquinone et qu'on peut espérer retrouver dans les dérivés substitués. Nous proposons d'attribuer à ce mouvement les fréquences suivantes dans la série de composés étudiés.

Oxime non substituée (fréquences en cm^{-1})	Oxime O. méthylée substituée (fréquences en cm^{-1})					
	Chloro-2	Bromo-2	Méthyl-2	Chloro-3	Bromo-3	Méthyl3
577	589	588	592	595	593	588

Pour les autres vibrations, principalement correspondant aux mouvements hors du plan, il suffit de comparer les spectres des dérivés substitués en 2 et en 3 pour voir que l'on retrouve pour cette région les problèmes, déjà soulignés, liés à l'existence de forts couplages qui dépendent en particulier de la position du substituant sur le cycle.

Nous pensons qu'il n'est pas possible sans avoir effectué les calculs des modes de vibrations pour les dérivés substitués correspondant à chacun des isomères, de proposer d'autres attributions.

L'ensemble de nos résultats concernant la région 400 -800 cm^{-1} est résumé dans le tableau XXXI.

OXIME O-METHYLEE			OXIMES O-METHYLEES SUBSTITUEES						Attributions
Cal.	Exp.	Attributions	Cl-2	Br-2	Me-2	Cl-3	Br-3	Me-3	
445	-	βC=O	448(7)	430(40)	-	435(160)	420(95)	-	β C=O
483	478(7)	torsionC=C				465(9)	465(10)	468(11)	
-					488(34)				
507		cycle C=C							
	497(20)							492(20)	
508		torsion cycle		531(40)					
			542(41)		555(8)				
				565(10)	568(7)				
			573(15)						
570	577(21)	cycle CNOC	589(41)	588(40)	592(44)	595(58)	593(48)	588(50)	cycle CNOC
628	593(50)	cycle C=O	647(80)	626(80)	695(70)	660(41)	642(30)	700(12)	cycle C=O
690	652	γ CH CNOC			652(6)				
			679(7)						
			710(f)						
750	755(20)	cycle βC=O	743(6)	742(10)	752(16)	741(13)	740(15)	755(14)	cycle C=O
779	770(15)	γ CH	797(9)	799(f^M)	-	778(f^M)	775(f^M)	-	γ CH
810	810	cycle	855(230)	841(140)	798(75)	849(160)	828(330)	806(100)	cycle

TABLEAU XXXI

(f^M : signifie ε a < 5)

3°) ETUDE DES P. BENZOQUINONES DIOXIMES DI-O-METHYLEES

Nous avons préparé les trois dérivés monosubstitués (Cl Br Me) de la p. benzoquinone dioxime di O-méthylée et leurs spectres d'absorption dans l'infra rouge ont été enregistrés dans la région comprise entre 4000 et 400 cm^{-1}.

Comme pour les dérivés mono O-méthylés nous ne ferons pas figurer dans les tableaux récapitulatifs les fréquences de vibration que nous avons pu attribuer aux groupes $NOCH_3$ (chapitre V).

Pour ces composés il n'y a plus d'isomères de position possibles, seules des isomères du type syn et anti pourraient encore exister, mais nous avons déjà souligné que cette dernière isomérie (qui d'ailleurs ne pourrait porter que sur le groupe $CNOCH_3$ éloigné du substituant) semblait n'avoir qu'une influence minime sur les spectres.

a) Résultats expérimentaux

Dans le tableau XXXII nous avons fait figurer les fréquences observées entre 400 et 1750 cm^{-1} ainsi que celles correspondant aux vibrations de valence des CH.

b) Analyse des résultats

Nous avons calculé les modes normaux de vibration de la p. benzoquinone dioxime di O-méthylée et nous avons montré (tableau XXII) que cette molécule n'avait en commun avec la p. benzoquinone que certains modes de vibration dont les fréquences se situent principalement au-dessus de 900 cm^{-1}.

Pour la région située au-dessous de 900 cm^{-1} il nous semble difficile d'entreprendre une étude de la perturbation des modes de vibration de la p. benzoquinone dioxime di O-méthylée en utilisant, comme nous l'avons fait au cours des paragraphes précédents pour la monoxime O-méthylée, les résultats obtenus par ETCHEPARE ([16]) pour les monohalogéno p. benzoquinones.

En effet, cette analyse n'a été possible pour les monoximes seulement parce que ces molécules qui possèdent encore un groupement carbonyle demeurent relativement proches des p. benzoquinones.

Pour les dioximes au contraire le remplacement du second groupement carbonyle par une fonction $C=N-OCH_3$ accentue l'effet des couplages du type cycle - CNOC, couplages qui vont encore aggraver les modifications des modes de vibration propres à la p. benzoquinone, particulièrement ceux qui concernent les mouvements de déformation hors du plan dont les fréquences sont situées pour la plupart en dessous de 900 cm^{-1}.

Il n'en demeure pas moins que même pour cette région, certaines des conclusions d'ETCHEPARE pour les dérivés monosubstitués de la quinone nous paraissent rester valables : l'effet très voisin du chlore et du brome doit continuer à entrainer que les spectres des dérivés halogénés soient très semblables : les fréquences de vibration pour chacune des chloro et bromo dioximes di O-méthylées se correspondent du moins pour celles qui donnent lieu à des bandes d'absorption relativement intenses.

a) Région au-dessus de 900 cm^{-1}

La benzoquinone dioxime di O-méthylée étant centro symétrique, nous semble-t-il (chapitre III), certaines fréquences correspondant aux modes de vibration inactifs en Infra rouge ne sont pas observés dans cette région (tableau XXII). Nous avons montré déjà que pour la dioxime mono O-méthylée la rupture de symétrie entrainait l'apparition des bandes qui n'existaient pas dans le spectre du composé di O-méthylé, résultat qui demeure valable pour les dérivés substitués.

Pour cette région, toutes les attributions proposées par ETCHEPARE pour les halogéno quinones, et par nous mêmes au cours de cette étude pour les monoximes O-méthylées peuvent être reprises sans être modifiées.

P. BENZOQUINONES DIOXIMES DI-O-METHYLEES SUBSTITUEES					
Chlore		Brome		Méthyle	
cm^{-1}	ε a	cm^{-1}	ε a	cm^{-1}	ε a
445	94	425	100	4	
		467	E 10		
490	12	485	14	478	15
525	9	518	8	516	20
568	12	560	13	555	4
		609	10	615	5
		682	60		
705	65				
714	E	712	9		
				750	45
		808	E 70		
803	250	802	170	802	220
828	784	826	610	823	660
855	20	845	100		
873	270	870		872	240
888	540	877		912	E 370
1012	180	993	125	1011	260
1128	14	1130	30	1117	180
1235	38	1233	32	1257	70
1315	130	1312	90	1316	170
1367	20	1358	60	1377	30
		1378	E	1388	E
1547	100	1550	60	1550	40
1604	10	1600	10		
				1626	10
1748	7	1751	7	1747	7
3094	10	3096	10	3060	8

TABLEAU XXXII

α) Vibration de squelette

On retrouve les deux fréquences de vibration (1748 ± 2 cm^{-1} et 1548 ± 2 cm^{-1}) qui correspondent aux deux mouvements de squelette qui font intervenir principalement les doubles liaisons C=C. La plus haute d'entre elles est à rapprocher de celle observée pour la p.benzoquinone à 1684 cm^{-1} (A_g).

La bande d'absorption observée à 1368 ± 10 cm^{-1} correspond comme pour les dérivés déjà analysés à une vibration de squelette faisant intervenir principalement les liaisons simples C-C.

Nous attribuons, comme dans les dérivés monosubstitués, la suite de bandes d'absorption intense situées à 1002 ± 10 cm^{-1} au mode de vibration du squelette couplée avec la vibration de valence C-X.

β) Mouvements des CH

- Vibration de valence

Une seule fréquence de vibration correspond à ces mouvements (3077 ± 17 cm^{-1}) La présence d'un halogène produit une élévation de la fréquence νCH.

- Vibrations de déformation

Trois fréquences correspondent à ces modes de vibration : 1123 ± 7 cm^{-1}, 1245 ± 12 cm^{-1} et 1314 ± 2 cm^{-1}. L'une d'entre elles (1245 ± 12 cm^{-1}) fait intervenir principalement la déformation plane du CH en ortho du substituant.

γ) Vibration "ν C=N"

Nous pensons pouvoir attribuer à ce mode de vibration la très faible bande d'absorption observée à 1613 ± 13 cm^{-1}, valeur proche de celle déjà trouvée pour les monoximes O-méthylées.

b) Région en dessous de 1000 cm^{-1}

En l'absence de données plus précises concernant les modes normaux de vibrations des dérivés substitués de la p.benzoquinone dioxime di O-méthylée, il n'est pas possible de faire une étude détaillée de cette région.

Nous pouvons cependant proposer d'attribuer la fréquence observée à 823 $\pm$ 5 cm^{-1} ($\varepsilon a = 650 \pm 80$) à une vibration de déformation hors du plan des CH, car dans le spectre de la dioxime di O-méthylée non substituée, il existe au voisinage de cette valeur une bande d'intensité comparable.

CHAPITRE VIII

SPECTRES DE VIBRATION DANS L'INFRA ROUGE DES OXIMES DE P. BENZOQUINONES MONOSUBSTITUEES

Nous avons préparé (Appendice I) quatorze oximes mono substituées (Cl Br Me) et leurs spectres d'absorption Infra Rouge ont été enregistrés à partir de l'état solide (inclusion dans le KBr), entre 4000 et 400 cm^{-1} (Appendice II). Ces quatorze composés se répartissent en trois classes distinctes.

- les p. benzoquinones monoximes
- les p. benzoquinones dioximes pour lesquelles seuls les dérivés chlorés et méthylés ont été préparés
- les p. benzoquinones dioximes mono (O-méthylées).

Nous n'avons pu pour aucun de ces composés obtenir de spectres à l'état dissous pour l'ensemble de la région spectrale étudiée.

1°) ISOMERIE

a) Isomérie de position

Pour les p. benzoquinones monoximes et les dioximes mono (O-méthylées) nous avons préparé pour chacun des substituants Cl, Br ou méthyle les deux isomères possibles; l'hydrogène substitué étant soit en ortho soit en méta de la fonction =N-OH. Pour les p, benzoquinones dioximes

ce type d'isomérie n'existe évidemment pas.

b) Isomérie géométrique

Si de par la présence de la double liaison C=N ce type d'isomérie est possible, nous pensons comme nous l'avons déjà indiqué que les modifications de structure d'un isomère à l'autre sont beaucoup trop faibles pour être décelées par spectroscopie Infra Rouge.

2°) REMARQUES GENERALES

Nous ne reprendrons pas dans le détail l'analyse des spectres de vibration concernant chacun des types de composés. Nous soulignerons que l'étude des spectres d'absorption de ces quatorze oximes nous ont permis de vérifier la validité des résultats exposés au cours des chapitres précédents.

- Les spectres Infra Rouge des dérivés mono substitués sont au-dessus de 900 cm^{-1} très voisins de ceux de l'oxime dont ils dérivent, confirmant ainsi que les modes de vibration dont les fréquences sont situées dans cette région du spectre ne sont que faiblement perturbés par une monosubstitution.

- Les spectres Infra Rouge des composés chlorés et bromés dérivant d'une même benzoquinone oxime sont voisins mais diffèrent nettement, dans la région située en dessous de 900 cm^{-1}, de celui du dérivé méthylé.

- Pour les p.benzoquinones monoximes et les dioximes mono (O-méthylée) les isomères de position correspondant à un même substituant possèdent des spectres assez différents dans la région située en dessous de 900 cm^{-1} pour laquelle l'on observe des perturbations analogues à celles décrites pour la p.benzoquinone monoxime O-méthylée (chapitre VII).

En conclusion, dans la mesure où nous ne disposons pas du calcul des modes normaux de vibration des dérivés substitués (des dioximes en particulier) il semble difficile d'entreprendre une analyse valable de la région 900 - 400 cm^{-1} dans laquelle se situent en particulier les fréquences de vibration des déformations hors du plan qui, comme nous l'avons déjà dit sont très sensibles à la nature et à la position du substituant sur le cycle.

Par contre il semble raisonnable d'étendre pour les fréquences d'absorption situées au dessus de 900 cm^{-1} les attributions déjà proposées pour les monoximes O-méthylés.

3°) ETUDE DE LA REGION SPECTRALE 4000 - 900 cm^{-1}

a) Région de 3000 cm^{-1}

Pour les oximes peu solubles (la majorité) étudiées à l'état solide le spectre présente un large massif correspondant au groupement OH engagé dans une liaison hydrogène dont le maximum d'absorption se situe à 3200 cm^{-1} et dont la présence ne facilite pas l'analyse de la région des 3000 cm^{-1} dans laquelle sont attendues les vibrations de valence νCH. Il semble cependant qu'une seule fréquence puisse être attribuée à ce mouvement, c'est à dire qu'il semble, comme dans les cas précédents que les trois CH du noyau ne soient pas suffisamment couplés (constantes d'intéraction faibles) pour être différenciés.

b) Région 1000 - 1750 cm^{-1}

Pour la région comprise entre 1000 et 1750 cm^{-1} nos résultats pour l'ensemble des oximes étudiéessont résumés sous forme de tableau (tableau XXXII)

I	II	III	IV	V	Attributions
992 ± 8	995 ± 15	masquée	1014 ± 11	1004 ± 6	cycle C-X
1117 ± 8	1121 ± 4	1128 ± 7	1133 ± 10	1135 ± 5	β CH cycle
1220 ± 15	1235 ± 14	1233 ± 11	1240 ± 8	1241 ± 11	β CH
1317 ± 6	1307 ± 8	1318 ± 1	1323 ± 3	1322 ± 8	β CH cycle
1350 ± 10	1354 ± 7	1338 ± 10	1350 ± 10	1340 ± 10	cycle
1421 ± 5	1434 ± 7	1455 ± 10	1510 ± 10	1520 ± 10	cycle
1556 ± 4	1570 ± 12	1565 ± 10	1555 ± 5	1560 ± 10	cycle β CH
1639 ± 5	1630 ± 8	-	-	-	νC=O

p. benzoquinone III

p. benzoquinone monoxime { I substituée en ortho du groupement carbonyle
II substituée en méta du groupement carbonyle

p. benzoquinone dioxime mono (O-méthylée) { IV substituée en méta du groupement NOH
V substituée en ortho du groupement NOH

- Pour les p. benzoquinones dioximes la fréquence correspondant à la vibration du cycle couplée avec celle du C-X n'est pas observée : la bande d'absorption semble masquée par celle, très intense, de la vibration de valence (N-O) associée (à 1000 cm^{-1}).

- Nous n'avons pas fait figurer dans ce tableau les fréquences correspondant aux vibrations de valence ν C=N (1610 cm^{-1}) et de cycle couplée (1750 cm^{-1}) auxquelles correspondent généralement des bandes d'absorption de très faible intensité et qui pour cette série de composés étudiés à l'état solide ne sont pas toujours observées.

- Les dioximes mono (O-méthylées) comme tous les composés O-méthylés ont dans la région de 1500 cm^{-1} une bande d'absorption (d'intensité moyenne) que nous supposons, comme précédemment, provenir d'une vibration de cycle fortement couplée avec l'ensemble $C=NOCH_3$.

4°) REGION 400 - 900 cm^{-1}

On retrouve pour cette région les problèmes déjà évoqués dans l'analyse des résultats des oximes O-méthylées substituées auxquels vont s'ajouter celui de l'interprétation des spectres obtenus pour les composés solides. On observe en effet dans cette région certains dédoublements de bandes qu'on pourrait attribuer à un "effet de cristal".

Pour les p.benzoquinones monoximes il semble que l'on puisse reprendre les conclusions auxquelles nous avons été conduit lors de l'étude de la région 900 - 800 cm^{-1} (cf page 130).

Cette brève étude permet donc de généraliser au cas des oximes les conclusions concernant leurs dérivés O-méthylés.

On peut en outre constater, comme on pouvait le prévoir, que la substitution de l'hydrogène de la fonction NOH par un groupement méthyle ne perturbe que faiblement le spectre de vibration des oximes. Cette substitution a le net avantage d'accroître d'une façon considérable la solubilité des composés et de permettre l'étude des vibrations du squelette quinonique en l'absence des perturbations apportées par des liaisons hydrogènes intermoléculaires.

CONCLUSION DE L'ETUDE DES OXIMES MONO SUBSTITUEES

Comme le laissaient prévoir les résultats, discutés dans la première partie, concernant la p.benzoquinone et ses oximes et ceux d'ETCHEPARE ([16]) relatifs aux p.benzoquinones non substituées, l'examen des données expérimentales, effectué principalement à partir des dérivés les plus solubles (oximes O-méthylées) montre qu'on peut établir relativement facilement des filiations de fréquences pour la région spectrale supérieure à 900 cm^{-1}. C'est donc dans cette région qu'il faut rechercher les fréquences caractéristiques du noyau quinonique.

La région des basses fréquences subit par contre des perturbations, dues aussi bien au changement d'un carbonyle en groupe oxime ou méthoxyimine qu'à la substitution, qu'il semble difficile sans une analyse complète des modes de vibration, de relier simplement la structure par suite de couplages importants entre vibrateurs.

B - DERIVES DISUBSTITUES

Nous avons tenu à effectuer un examen expérimental des p. benzoquinones dihalogénées (Cl et Br) en 2-5 et 2-6 et de leurs oximes O-méthylées afin de voir si les spectres obtenus présentaient des ressemblances avec ceux des dérivés monosubstitués et non substitués.

Par ailleurs ETCHEPARE ([16]) a calculé, dans les mêmes conditions que pour les monohalogénoquinones, les modes normaux de vibration des quinones dihalogénées.

Nous disposons donc des données essentielles pour un premier examen des dérivés disubstitués, mais cette étude, que nous nous proposons de reprendre, n'est encore qu'à ses débuts. Elle nous a cependant permis entre autres choses de retrouver les bandes attribuées au groupement $NOCH_3$, dont nous ne reparlerons pas ici, à des positions identiques à celles des autres oximes méthylées (chapitre IV)

CHAPITRE IX

PREMIER EXAMEN DES P. BENZOQUINONES DIHALOGENEES ET DE LEURS MONOXIMES O-METHYLEES

1°) RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous nous contenterons de souligner quelques points au sujet des résultats expérimentaux concernant les dichloro et dibromo (2-5 et 2-6) p. benzoquinones et leurs oximes O-méthylées. Le détail des valeurs obtenues figure dans l'Appendice II.

Des résultats expérimentaux concernant les dichloro 2-5 et 2-6 p. benzoquinone ont déjà été publiés par PRICHARD ([50]) avec qui nous sommes en bon accord en ce qui concerne les bandes intenses.

a) Dérivés 2-5 disubstitués

α) Quinones :

On attend une structure centro symétrique de symétrie C_{2h} donnant théoriquement lieu à des fréquences actives seulement en infra rouge ou en Raman. On doit donc voir diminuer le nombre de bandes d'absorption infra rouge relativement intenses, par rapport aux dérivés monosubstitués. C'est bien ce que l'on observe nettement pour la dibromo 2-5 p. benzoquinone, et dans le cas des basses fréquences seulement pour la dichloro 2-5 p. benzoquinone. Cependant, la région comprise entre 1200 et 1700 cm^{-1}, où l'on attend seulement quatre bandes, montre pour ce dernier composé quatre bandes très intenses (ε a = 100) accompagnées

de nombreux satellites (ε_a compris entre 10 et 100) qui rendent difficile l'examen du spectre. D'éventuelles impuretés n'ont pu jusqu'à présent être mises en évidence, et on s'attendrait de toutes manières à ce qu'elles compliquent également (et même encore plus) la région des basses fréquences.

Cette difficulté expérimentale est l'une des premières raisons qui nous font penser que l'étude doit être reprise avec un soin tout particulier.

β) Dichloro 2-5 p.benzoquinone oxime O-méthylée :

Nous n'avons pu pour l'instant obtenir que l'oxime méthylée du dérivé dichloré, qui se caractérise comme on pouvait s'y attendre, sous l'effet de la rupture de la symétrie d'une part et de la présence du groupe $NOCH_3$ d'autre part, par l'apparition de nouvelles bandes. Mais on retrouve aussi la complication des spectres de la région 1200 - 1700 cm^{-1}.

b) Dérivés 2-6 disubstitués

α) Quinones :

Par suite de la symétrie C_{2v} de la molécule 2-6 disubstituée, presque toutes les fréquences doivent être actives en infra rouge. On obtient des spectres assez clairs, très ressemblants pour les deux quinones et qui ne semblent pas présenter de problèmes particuliers.

β) Oximes O-méthylées :

On ne peut obtenir d'oximation que sur le groupement carbonyle en 4 car il semble y avoir effet stérique des deux halogènes voisins du carbonyle situé en 1. Cette oximation fait apparaître les bandes caractéristiques du groupe $NOCH_3$. A ces nouvelles bandes près, les spectres ressemblent à ceux des quinones de départ, plus même, comme on pouvait s'y attendre puisque la modification de symétrie est moins grande,

que le spectre de la p.benzoquinone monoxime O-méthylée ne ressemble à celui de la p.benzoquinone.

2°) BREF EXAMEN DES RESULTATS D'ETCHEPARE (16) SUR LES DIHALOGENO QUINONES

ETCHEPARE a effectué le calcul des modes normaux de vibrations pour les dichloro et dibromo (2-5, 2-6 et 2-3) p.benzoquinones, dans le cadre des hypothèses suivantes :

- La géométrie de base et le champ de forces de la p.benzoquinone sont conservés.

- La présence de substituants n'est traduite que par le changement d'un C-H en C-X sans introduire de now elles constantes de couplage, comme dans les dérivés monohalogénés.

Il est bien évident, comme le dit l'auteur, que ce premier calcul pourrait être amélioré. Cependant il fournit déjà un certain nombre de résultats précieux que pour des raisons de cohérence avec les chapitres précédents nous séparerons en deux parties correspondant aux régions supérieure et inférieure à 900cm^{-1}.

a) Région supérieure à 900 cm^{-1}

L'analyse des répartitions d'énergies potentielles montre que, si les substituants introduisent de légères modifications, il n'en reste pas moins vrai que toutes les vibrations fondamentales de cette région trouvent sans difficulté leur origine dans un mode propre à la p.benzoquinone. La plupart de ces modes sont purement "conservés", à de légères modifications près, en accord avec les résultats expérimentaux.

α) Vibrations de valence · νCH et νC=O :

Comme le signale ETCHEPARE, les couplages de ces vibrations restent sensiblement constante et il semble possible alors de relier

les légères variations de fréquences aux modifications de la structure électronique apportées par les substituants.

β) Vibrations de squelette :

Les deux modes faisant intervenir principalement les doubles liaisons auxquels correspondent les fréquences au voisinage de 1700 cm^{-1} (ex A_g de la p.benzoquinone) et de 1590 cm^{-1} (ex B_{3u} de la p.benzoquinone) se conservent d'une manière assez remarquable.

L'effet de la présence des halogènes est de plus en plus important à mesure qu'on examine des vibrations de plus basse fréquence. Cependant le caractère original des vibrations du cycle se conserve suffisamment pour que les filiations se fassent sans peine pour les deux bandes de cycle (ex B_{1g} et B_{3u}) de la région 1300 - 1450 cm^{-1}.

Enfin la bande caractéristique d'un couplage cycle - νCX des monohalogéno quinones (cf page110)située au voisinage de 1000 cm^{-1} est conservée dans les disubstitués.

α) Vibrations de déformation β CH :

Nous avons vu dans le cas de dérivés mono halogénés que trois vibrations β CH pouvaient être classées en deux groupes : deux vibrations dérivent directement des anciens modes B_{2u} (1359 cm^{-1}) et B_{3u} (1070 cm^{-1}) un peu modifiés et proviennent des deux vibrateurs CH de la liaison double non substituée; la troisième correspond à un mode nouveau propre au vibrateur CH isolé entre les groupes C=O et C-X.

ETCHEPARE retrouve très nettement ces résultats :

- les dérivés 2-5 et 2-6 dihalogénés qui ne contiennent que des CH compris entre les groupes C=O et C-X possèdent deux fréquences voisines et proches de la fréquence nouvelle des monohalogéno p.benzoquinones.

- les dérivés 2-3 disubstitués qui au contraire, ne possèdent

plus de CH que sur la liaison non substituée, donnent lieu à deux fréquences dérivant, comme dans les dérivés mono halogènes, directement de celles de la quinone.

On voit donc que les résultats d'ETCHEPARE pour le calcul des modes normaux de vibration des dihalogéno p.benzoquinones confirment d'une part nos remarques sur la possibilité d'établir des filiations pour la région supérieure à 900 cm^{-1}, d'autre part soulignent les relations directes entre les fréquences de vibration et la structure moléculaire. Ils montrent en outre que le chlore et le brome ont des effets très voisins.

Il faut cependant remarquer que les écarts entre fréquences calculées et valeurs expérimentales sont souvent plus importants que dans le cas des dérivés monohalogénés. Cela provient surtout, pensons-nous, des couplages du vibrateur C-X avec le reste de la molécule, négligés dans ce premier calcul, mais dont les effets doivent augmenter avec le nombre de substituants. Cette remarque nous fournit une seconde raison de croire à la nécessité de reprendre plus en détail l'étude des dérivés disubstitués.

b) Région inférieure à 900 cm^{-1}

ETCHEPARE souligne très fortement que les fréquences de cette région sont très sensibles à la nature et la position des substituants, surtout pour celles qui correspondent à des mouvements hors du plan. Les résultats expérimentaux confirment cette sensibilité car les spectres sont fortement modifiés d'un isomère à l'autre, tout en restant relativement très voisins pour les dérivés chlorés ou bromés en mêmes positions.

En fait, seules deux fréquences de cycle situées respectivement dans la région de 700 cm^{-1} (ex B_{2u} de la p.benzoquinone) et de 400 cm^{-1} (ex B_{3u} de la p.benzoquinone) peuvent donner lieu à une filiation sans ambiguité. La déformation hors du plan γ CH voisine de 900 cm^{-1}, si

caractéristique, n'est même plus conservée dans les dérivés 2-3 dihalogénés.

3°) OXIMES O-METHYLEES DES DIHALOGENOQUINONES

Les premiers résultats obtenus montrent tout d'abord la validité de la séparation du spectre en deux régions. On retrouve sans difficulté en bonne place les bandes les plus intenses des spectres pour établir les filiations caractéristiques de la région supérieure à 900 cm^{-1}. Il s'y ajoute dans la région de 1610 cm^{-1} une suite de bandes faibles à l'endroit où nos remarques précédentes permettent d'attendre la fréquence " ν C=N".

Par ailleurs, la comparaison des dichloro et dibromo 2-6 p.benzoquinones oximes 4 O-méthylées montre que les spectres de ces deux dérivés restent proches l'un de l'autre, conformément à ce que l'on pouvait attendre à la suite de nos diverses remarques sur l'équivalence des effets des deux halogènes.

Enfin, les oximes O-méthylées examinées conservent fortement l'empreinte de la quinone dont elles dérivent et les modifications subies pour ces dernières en ce qui concerne les fréquences inférieures à 900 cm^{-1} semblent se répercuter, compte tenu des effets propres au groupement $C=N-OCH_3$, sur les spectres de leurs oximes.

Nous ne croyons pas nécessaire de pousser plus avant l'analyse des spectres des trois oximes de dihalogénoquinones dont nous avons effectué un premier examen. Les grandes lignes que nous avons tenté d'en dégager nous paraissent montrer l'intérêt qu'il y aura à compléter la série de composés étudiés tout en approfondissant l'examen théorique.

RESUME ET CONCLUSIONS

Nous avons tenté, dans cette étude, de dégager des spectres d'absorption dans l'infra rouge des caractéristiques communes à une série de composés à structure quinonique, les p.benzoquinone et les oximes qui en dérivent.

A cette fin, nous avons dans la première partie, après avoir déterminé à partir des résultats expérimentaux, un champ de forces approché pour la p.benzoquinone, effectué le calcul des modes normaux de vibration de la p.benzoquinone monoxime et de son dérivé O-méthylé, de la p.benzoquinone dioxime et de son dérivé di O-méthylé. Une étude purement expérimentale nous ayant permis de distinguer les bandes d'absorption propres aux groupements =N-OH et =N-OCH_3, nous avons pu, à partir de ces calculs mettre en évidence des filiations de fréquences d'un composé à l'autre par l'examen des répartitions d'énergie potentielle selon les vibrateurs. Nous avons été amenés à remarquer que dans la région des basses fréquences (inférieures à 900 cm^{-1}) les perturbations apportées par l'introduction des groupements oxime ou méthoxyimine étaient bien plus marquées, au point d'interdir d'une façon presque générale, toute filiation trop précise.

Dans la seconde partie, nous avons exposé et analysé les résultats concernant les dérivés substitués sur le noyau quinonique que nous avons examinés, en relation avec les calculs des modes normaux de vibration des oximes exposés dans la première partie d'une part, et des quinones substituées par des halogènes

d'autre part, ces derniers calculs ayant été effectués au laboratoire par J.ETCHEPARE ([16]). Une série très complète de dérivés monosubstitués (Cl, Br, Me) comprenant les p.benzoquinones, les couples de monoximes et leurs dérivés O-méthylés, les dioximes et leurs divers dérivés mono et di O-méthylés a été ainsi étudiée.

L'examen des résultats concernant les quinones montre que l'influence purement mécanique des substituants perturbe nettement plus ici encore la région spectrale située au dessous de 900 cm^{-1}, si l'on excepte quelques bandes de la région des hautes fréquences dûes à de "nouveaux" mouvements provenant des couplages du substituant avec le reste de la molécule. La superposition des perturbations apportées par le substituant et par le changement des groupes carbonyles en groupements oxime ou méthoxyimine se traduit donc, pour les oximes, par des modifications importantes de la région des basses fréquences, interdisant toute filiation de bandes sans un examen plus complet des modes de vibration propres à chaque type de composé. Pour les monoximes et les dérivés mono O-méthylés des dioximes en outre, l'influence de la position du substituant (voisin soit du groupe C=O, soit du groupe C=N-OH ou $C=N-OCH_3$) est marquée par de nettes modifications des spectres pour les fréquences inférieures à 900 cm^{-1}. Compte tenu de ces informations, nous nous proposons d'entreprendre au laboratoire une étude plus détaillée, à la fois théorique et expérimentale, des perturbations apportées par les substitutions, étendue aux dérivés polysubstitués dont un premier examen a été donné à la fin de la seconde partie pour quelques dérivés dihalogénés.

Il ressort de l'ensemble de notre étude qu'un certain nombre de bandes d'absorption se révèlent caractéristiques de la structure p.quinonique. Quelques unes se retrouvent pour l'ensemble des 43 composés examinés (quinones et oximes dérivées), d'autres sont propres aux dérivés substitués ou aux seules oximes, etc...

On retrouvera en appendice (III) un tableau résumant les conclusions essentielles concernant ces bandes caractéristiques.

Il serait extrêmement souhaitable de pouvoir compléter notre examen par le dépouillement des spectres Raman de la série de composés étudiés, spectres encore difficiles à obtenir couremment par suite de l'absorption dans le visible des quinones et quinones-oximes. Cela permettrait sans doute de justifier mieux la structure centrosymétrique retenue pour la p.benzoquinone dioxime et son dérivé di O-méthylé et d'obtenir des renseignements plus précis sur certaines fréquences caractéristiques actives seulement en effet Raman dans la p.benzoquinone et donnant lieu à des bandes d'absorption infra rouge de faible intensité dans les dérivés de moindre symétrie comme par exemple la bande de vibration du squelette quinonique située dans la région de 1700 cm^{-1}.

x x x

En résumé, nous avons examiné par spectroscopie d'absorption dans l'infra rouge 43 composés de structure p.benzoquinonique, dont une quinzaine ont été préparés pour la première fois tout spécialement pour cette étude. Les calculs des modes de vibration ont été effectués après avoir déterminé le champ de forces approché de la p.benzoquinone, pour quatre quinones oximes par nous mêmes, pour huit quinones substituées par J.ETCHEPARE et les résultats ont été utilisés pour l'analyse des spectres obtenus. Cette étude a permis de proposer des attributions précises de certaines fréquences expérimentales, caractéristiques de la structure p.quinonique ou du type de substitution. Ces grandes lignes dégagées, nous espérons, en poursuivant l'examen tant expérimental que théorique et en élargissant le champ, pouvoir nous attacher à un raffinement de l'analyse de la structure p.quinonique entrepris ici.

APPENDICES

APPENDICE I

ORIGINE DES COMPOSES ETUDIES

Tous les produits étudiés au cours de ce travail ont été préparés au laboratoire.

Les p.benzoquinones ont été obtenues et purifiées selon les méthodes classiques dont on peut trouver un exposé détaillé dans la thèse de DESCHAMPS (15).

Les monoximes de la p.benzoquinone peuvent être obtenues soit par nitrosation à basse température des phénols, soit par action du chlorure d'hydroxylamonium (chlorhydrate d'hydroxylamine) sur la p.benzoquinone correspondante. Ces deux méthodes peuvent être indifféremment utilisées pour préparer les monoximes monosubstituées dont le substituant est voisin du groupement carbonyle (en ortho). Par contre, les autres isomères (substituant en méta du carbonyle) ne peuvent être obtenus que par nitrosation des phénols (méta chloro-,bromo-phénol ou méta crésol). Toutes les données (mode opératoire, purification) concernant la préparation des monoximes de la p.benzoquinone ont déjà fait l'objet de nombreuses publications ; nous citerons en particulier la série d'articles de HODGSON (22 à 39) et RAMART - LUCAS (52, 53).

Les dioximes sont facilement obtenues par action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur les monoximes.

Pour les besoins de notre étude, nous avons préparé les dérivés O-méthylés des oximes (méthoxyimines). Si certains des produits, en particulier dans la série des monoximes, étaient déjà connus, nous avons préparé, pour la première fois à notre connaissance, toute une série de dérivés nouveaux dans le cas des dioximes (9).

Les oximes O-méthylées ont été obtenues soit par méthylation directe (action du sulfate de méthyle sur l'oxime) soit en faisant agir du chlorhydrate de méthoxyimine sur la p.benzoquinone correspondante. Des deux méthodes possibles de méthylation, la seconde est celle qui conduit aux meilleurs résultats.

APPENDICE II

RESULTATS EXPERIMENTAUX

1°) CARACTERISTIQUES DES APPAREILS UTILISES

a) Entre 4000 et 700 cm^{-1}, les spectres d'absorption ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre PERKIN ELMER modèle 21 équipé soit d'un prisme de fluorure de calcium (4000 - 1400 cm^{-1}) soit d'un prisme de chlorure de sodium (1400 - 700 cm^{-1}).

b) Pour la région 700 - 400 cm^{-1}, nous avons utilisé un spectromètre à réseau PERKIN ELMER modèle 337.

Les étalonnages ont été effectués à partir des spectres d'absorption de gaz (CH_4, HCl, H_2O et NH_3).

2°) CONDITIONS EXPERIMENTALES

a) Etat dissous

Toutes les molécules suffisamment solubles ont été étudiées à l'état dissous, les solvants utilisés étant principalement le tétrachlorure de carbone (4000 - 1400 cm^{-1}) et le sulfure de carbone (1300 - 400 cm^{-1}).
Les coefficients d'extinction moléculaire apparents au maximum d'intensité des bandes d'absorption ont alors été déterminés avec une précision voisine de 10 %.

b) Etat solide

Lorsque la solubilité des composés étudiés n'était pas suffisante (en particulier les oximes non méthylées), les spectres d'absorption ont été enregistrés à partir d'échantillons solides suivant les techniques habituelles : inclusion dans le KBr, suspension dans le nujol ou l'hexachlorobutadiène. .

3°) PRESENTATION DES RESULTATS

Toutes les bandes d'absorption infra-rouge comprises entre 1750 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ont été relevées. Par contre, entre 4000 cm^{-1} et 1750 cm^{-1}, bien que les

spectres d'absorption aient été enregistrés, nous ne donnerons que les fréquences correspondant à des bandes situées dans la région de 3000 cm^{-1} (fréquences de vibration de valence des C-H).

Pour les spectres enregistrés à partir d'échantillons en solution, le chiffre des fréquences est suivi du coefficient d'extinction moléculaire apparent donné entre parenthèses.

Nous avons convenu, pour les spectres des produits solides, d'utiliser pour indiquer l'intensité apparente de la bande d'absorption la notation suivante :

F : très forte

m : moyenne

f : faible

Cette même notation a été employée lorsque la concentration des solutions analysées n'a pu être déterminée avec une précision suffisante (cas des oximes étudiées en solution saturée, la concentration étant de l'ordre de 10^{-3} mole/litre).
Enfin, les notations e et E indiquent que la bande d'absorption correspondante n'apparait que sous forme d'épaulement plus ou moins prononcé.

Dans le cas des molécules non substituées dont les modes normaux de vibration ont été calculés, nous avons souligné les fréquences expérimentales que nous avons attribuées à des vibrations fondamentales.

1°/ MOLECULES NON SUBSTITUEES

A) p.benzoquinone

Infra-Rouge (état dissous)

408 (100) 506 (12) 729 (6) 882 (480) 944 (85) 987 (5) 1070 (210) 1115 (5) 1140 (5) 1175 (3) 1217 (2) 1304 (350) 1326 (25) 1359 (75) 1594 (155) 1638 (25) 1659 (500) 1668 (600) 1676 (E) 1714 (50) 3064 (4)

Raman (58)

B) Oximes de la p benzoquinone

p benzoquinone monoxime

- état solide

3200 (massif) ... 3076 ..... 1740 (f) 1631 (F) 1610 (f) 1560 (m) 1449 (F) 1368 (E) 1361 (F) 1330-1326 (m) 1280-1266 (m) 1170-1159 (m) 1112-1102 (m) 1052 (E) 1039 (F) 1005 (f) 983 (f) 953 (m) 890 (E) 880 (F) 862 (F) 822 (f) 805 (m) 796 (F) 785 (f) 778 (f) 615 (m) 588 (m) 512 (m) 495 (m) 482 (F) 475 (e) 410 (m)

- état dissous

3571 ..... 1649 .....1331 ..... 1305 ..... 1147 ..... 1108 ..... 1054 ..... 987 ..... 965 ..... 928 .....

p benzoquinone dioxime

3200 (massif) ..... 3076 ..... 1562 (m) 1463-1451 (F) 1400 (f) 1353 (F) 1339 (m) 1128 (m) 1035 (E) 993 (F) 950 (f) 865 (f) 836 (F) 814 (m) 796 (F) 558 (m) 533 (m) 515 (m) 428 (m)

p benzoquinone monoxime O-méthylée

3058 (11) 3012 (E) 2983 (30) 2939 (80) 2899 (30) 2874 (E) 2825 (35) ..... 1724 (22) 1690 (20) 1672 (E) 1647 (1700) 1617 (E) 1601 (16) 1574 (40) 1519 (150) 1461 (50) 1442 (30) 1426 (40) 1368 (100) 1322 (90) 1251 (110) 1187 (30) 1147 (230) 1091 (150) 1053 (2000) 951 (E) 942 (300) 921 (E) 864 (990) 825 (280) 810 (90) 770 (15) 755 (17) 652 (5) 593 (50) 577 (21) 497 (20) 468 (7)

p benzoquinone dioxime di-O-méthylée

3058 (10) 3003 (E) 2973 (75) 2940 (200) 2900 (95) 2873 (e) 2822 (75) ...
1748 (13) 1684 (4) 1650 (3) 1640 (3) 1609 (8) 1554 (45) 1462 (70) 1441 (40)
1429 (25) 1425 (E) 1405 (20) 1387 (110) 1375 (5) 1334 (150) 1284 (5)
1242 (4) 1185 (60) 1151 (15) 1112 (60) 1048 (2100) 955 (130) 923 (880)
834 (430) 821 (480) 770 (E) 730 (5) 510 (25) 485 30) 425 (ff)

p.benzoquinone dioxime mono-O-méthylée

- état solide

3300 (massif) 3059 (f) 3003 (e) 2967 (f) 2932 (F) 2853 (f) 2817 (E) ..
1609 (f) 1560 (m) 1520 (F) 1458 (m) 1436 (m) 1422 (m) 1360 (m) 1351 (m)
1335 (m) 1280 (m) 1189 (m) 1156 (m) 1120 (F) 1059 (F) 998 (F) 988 (E)
950 (f) 941 (E) 929 (F) 835 (E) 828 (F) 800 (m) 760 (m) 728 (m) 642 (f)
618 (f) 600 (f) 515 (m) 503 (m) 485 (m) 450 (m) 430 (m)

- état dissous

3587 (F) 3260 (massif) 3091 (f) 3058 (e) 3003 (e) 2972 (m) 2939 (F) 2899 (m)
2870 (e) 2821 (m) ..... 1747 (14) 1605 (f) 1560 (f) 1515 (f) 1462 (40)
1440 (20) 1430 (15) 1387 (f) 1365 (100) 1347 (f) 1334 (110) 1317 (80)
1311 (E) 1277 (25) 1187 (30) 1152 (15) 1114 (40) 1054 (770) 1013 (200)
990 (340) 966 (210) 933 (430) 835 (440) 826 (210) 799 (140) .....

2°/ DERIVES MONOSUBSTITUES

A) p.benzoquinone

a) chloro (2) p.benzoquinone

3067 (8) ..... 1733 (E) 1715 (40) 1685 (1000) 1664 (560) 1630 (E)
1589 (400) 1477 (E) 1413 (6) 1368 (25) 1309 (130) 1280 (260) 1267 (E)
1201 (9) 1182 (8) 1147 (3) 1114 (3) 1092 (80) 1064 (7) 1044 (1) 1030 (1)
1024 (20) 1000 (460) 978 (30) 897 (400) 847 (35) 823 (160) 776 (4) 759 (3)
632 (50) 595 (5) 593 (4) 556 (62) 458 (11) 428 (93)

b) bromo (2) p.benzoquinone

3067 (8) ..... 1706 (50) 1680 (900) 1669 (660) 1643 (E) 1582 (430)
1445 (3) 1400 (6) 1364 (30) 1306 (140) 1274 (287) 1244 (E) 1193 (e)
1189 (11) 1157 (3) 1137 (4) 1093 (70) 1085 (E) 1049 (2) 1027 (2) 1000 (17)
1010 (23) 988 (24) 974 (310) 889 (350) 835 (20) 819 (160) 789 (7) 772 (8)

670 (3) 651 (2) 622 (35) 535 (35) 512 (e) 453 (8) 425 (130)

c) méthyl (2) p.benzoquinone

3044 (5) 1732 (E) 1714 (30) 1666 (880) 1618 (30) 1597 (90) 1442 (35)
1430 (30) 1420 (E) 1389 (E) 1376 (37) 1341 (170) 1295 (144) 1277 (E)
1214 (13) 1131 (30) 1087 (137) 1037 (17) 1000 (46) 902 (270) 881 (24)
807 (110) 782 (13) 673 (15) 578 (6) 475 (2) 432 (35)

B) p.benzoquinone monoxime

a) chloro (2) p.benzoquinone monoxime (4)

- état solide

3200 (massif) ..... 3072 (f) 1639 (F) 1560 (F) 1460 (m) 1441 (F) 1425 (E)
1395 (m) 1323 (F) 1209 (F) 1[illegible] (m) 1069 (m) 1035 (F) 999 (F) 901 (F)
885 (F) 859 (F) 825 (F) 808 (f) 782 (m) 693 (f) 645 (f) 618 (m) 572 (f)
540 (m) 440 (m)

- état dissous

3571 ..... 1662 (F) ..... 1420 ..... 1378 1354 (E) 1310 (m) 1302 (m) .....
1248 (m) 1199 (m) 1115 (m) 1014 (m) 987 (F) .....

b) chloro (3) p.benzoquinone monoxime (4)

- état solide

3200 (massif) ..... 3077 (f) ..... 1622 (F) 1582 (m) 1558 (f) 1441 (F) 1396 (F)
1348 (F) 1340 (E) 1305 (F) 1221 (f) 1174 (f) 1127 (F) 1077 (E) 1065 (F)
1004 (F) 981 (f) 892 (F) 862 (F) 845 (E) 816 (f) 799 (F) 781 (m) 672 (f)
633 (m) 492 (F) 455 (m) 425 (f)

- état dissous (solution saturée)

3571 ..... 1645 ..... 1387 ..... 1311 .....

c) bromo (2) p.benzoquinone monoxime (4)

- état solide

3200 (massif) ..... 3077 (f) ..... 1634 (F) 1553 (m) 1458 (f) 1435 (m) 1420 (E)
1397 (f) 1311 (F) 1206 (m) 1116 (m) 1051 (F) 1042 (E) 1031 (E) 985 (F)
901 (F) 862 (E) 855 (F) 840 (f) 825 (F) 807 (f) 785 (f) 770 (f) 730 (f)
685 (f) 623 (m) 608 (f) 563 (m) 530 (m) 430 (m)

- état dissous (solution saturée)

3561 .....1660 .....

d) bromo (3) p benzoquinone monoxime (4) (état solide)

3200 (massif) 3077 (f) 1681 (f) 1626 (F) 1558 (F) 1443 (F) 1391 (f) 1346 (f)
1299 (f) 1222 (f) 1125 (m) 1060 (E) 1051 (F) 979 (m) 893 (F) 858 (F)
840 (m) 794 (F) 775 (f) 655 (f) 630 (f) 490 (F) 465 (m) 448 (m) 420 (f)

e) méthyl (2) p benzoquinone monoxime (4) (état solide)

3200 (massif) ..... 3058 1643 (F) 1612 (F) 1556 (F) 1466 (f) 1449 (f)
1435 (F) 1416 (f) 1395 (f) 1352 (m) 1325 (m) 1245 (m) 1161 (f) 1110 (m)
1044 (m) 1031 (F) 1010 (m) 991 (F) 897 (F) 825 (e) 818 (F) 793 (e) 783 (F)
730 (m) 693 (m) 645 (f) 610 (m) 570 (f) 548 (f) 450 (f) 445 (f) 420 (m)

f) méthyl (3) p benzoquinone monoxime (4) (état solide)

3200 (massif) ..... 3058 (f) ..... 1637 (F) 1599 (F) 1575 (m) 1428 (F) 1375 (f)
1361 (m) 1314 (m) 1249 (f) 1153 (f) 1117 (F) 1036 (E) 1029 (F) 1009 (E)
898 (E) 893 (F) 847 (f) 816 (f) 810 (f) 798 (F) 779 (f) 623 (e) 615 (f)
575 (f) 513 (m) 503 (f) 418 (m) 430 (m)

C) p benzoquinones di-oximes

a) chloro (2) p benzoquinone dioxime

3200 (massif) ..... 1595 (m) 1553 (m) 1456 (f) 1410 (f) 1337 (f) 1317 (m)
1222 (f) 1134 (f) 1037 (f) 1000 (F) 881 (F) 848 (f) 806 (F) 735 (m) 715 (E)
695 (e) 602 (f) 562 (E) 555 (m) 482 (m) 465 (f) 415 (f)

b) méthyl (2) p benzoquinone dioxime

3200 (massif) ..... 1609 (f) 1575 (f) 1526 (f) 1416 (f) 1366 (m) 1319 (m)
1244 (f) 1153 (f) 1121 (m) 1027 (f) 976 (F) 311 (m) 889 (f) 870 (F) 803 (F)
750 (f) 730 (m) 610 (f) 592 (f) 550 (m) 512 (f) 485 (m) 468 (f)

D) p benzoquinones monoximes O-méthylées

a) chloro (2) p benzoquinone monoxime (4) O-méthylée

3077 (16) 3012 (e) 2985 (29) 2937 (80) 2899 (30) 2874 (15) 2825 (29) .....
1723 (6) 1691 (E) 1662 (570) 1639 (E) 1618 (50) 1568 (120) 1517 (190)
1487 (15) 1460 (52) 1443 (30) 1430 (28) 1416 (15) 1346 (24) 1325 (130)
1315 (200) 1250 (5) 1208 (45) 1199 (35) 1184 (70) 1152 (3) 1110 (65)
1059 (650) 1006 (440) 947 (190) 893 (E.295) 885 (720) 855 (230) 823 (250)
804 (12) 785 (E) 740 (8) 710 (4) 779 (7) 648 (80) 590 (40) 575 (15)
545 (40) 450 (65)

b) chloro (3) p.benzoquinone monoxime (4) O-méthylée

3086 (10) 3016 (e) 2990 (29) 2941 (80) 2899 (25) 2878 (9) 2853 (5) 2826 (26) ..... 1723 (15) 1704 (51) 1645 (1200) 1626 (10) 1613 (10) 1567 (300) 1517 (350) 1484 (16) 1459 (50) 1442 (35) 1430 (30) 1423 (E) 1391 (155) 1360 (78) 1324 (8) 1286 (250) 1237 (30) 1218 (50) 1182 (70) 1112 (95) 1054 (1300) 1008 (245) 946 (260) 881 (490) 849 (160) 824 (425) 810 (160) 778 (E) 741 (13) 660 (40) 595 (58) 465 (9) 435 (130)

c) bromo (2) p.benzoquinone monoxime (4) O-méthylée

3077 (11) 3012 (E) 2985 (30) 2941 (80) 2899 (30) 2878 (E) 2825 (30) ..... 1735 (10) 1657 (600) 1615 (45) 1556 (190) 1515 (225) 1491 (E) 1485 (60) 1466 (E) 1460 (63) 1443 (33) 1429 (40) 1389 (15) 1381 (e) 1359 (13) 1341 (30) 1309 (180) 1253 (E) 1204 (53) 1198 (E) 1183 (75) 1105 (92) 1055 (990) 984 (340) 945 (206) 884 (260) 866 (570) 841 (180) 822 (290) 799 (e) 442 (3) 655 (35) 626 (80) 588 (38) 565 (10) 531 (40) 430 (40)

d) bromo (3) p.benzoquinone monoxime (4) O-méthylée

3067 (10) 3007 (E) 2985 (30) 2937 (90) 2897 (30) 2874 (E) 2853 (15) 2826 (30) 1745 (15) 1696 (10) 1639 (700) 1606 (20) 1560 (260) 1519 (290) 1459 (40) 1428 (23) 1388 (130) 1357 (50) 1277 (200) 1220 (38) 1182 (50) 1197 (15) 1117 (86) 1053 (970) 985 (190) 944 (190) 883 (400) 828 (325) 820 (280) 808 (130) 775 (5) 740 (15) 642 (30) 593 (50) 465 (10) 420 (95)

e) méthyl (2) p.benzoquinone monoxime (4) O-méthylée

3058 (8) 3007 (E) 2981 (35) 2941 (100) 2899 (35) 2873 (E) 2857 (E) 2825 (50) ..... 1744 (E) 1718 (10) 1646 (820) 1629 (E) 1591 (50) 1524 (150) 1460 (50) 1442 (75) 1430 (45) 1378 (60) 1352 (75) 1317 (80) 1230 (65) 1184 (50) 1142 (25) 1098 (210) 1052 (1000) 1006 (270) 941 (240) 907 (180) 894 (300) 881 (76) 815 (200) 799 (75) 696 (66) 652 (6) 592 (45) 568 (7) 555 (8) 488 (35)

f) méthyl (3) p.benzoquinone monoxime (4) O-méthylée

3044 (10) 3003 (e) 2981 (45) 2937 (90) 2899 (35) 2874 (E) 2845 (10) 2821 (60) ..... 1736 (8) 1695 (E) 1650 (1000) 1623 (E) 1604 (20) 1586 (110) 1524 (150) 1460 (70) 1445 (60) 1434 (50) 1419 (80) 1406 (E) 1377 (70) 1369 (70) 1343 (5) 1289 (90) 1240 (40) 1186 (45) 1144 (45) 1109 (110) 1053 (1000) 1008 (60) 940 (230) 903 (25) 885 (400) 818 (300) 806 (105) 755 (14) 700 (12) 688 (5) 653 (7) 588 (50) 540 (2) 525 (2) 492 (20) 468 (11)

E) p benzoquinones dioximes di-O-méthylées

a) chloro (2) p.benzoquinone dioxime di-O-méthylée

3091 (13) 3008 (E) 2978 (75) 2941 (210) 2899 (81) 2878 (e) 2845 (e)
2821 (75) ..... 1748 (7) 1720 (3) 1604 (30) 1555 (E) 1547 (100) 1480 (19)
1461 (21) 1440 (11) 1428 (10) 1416 (8) 1367 (11) 1315 (130) 1235 (40)
1186 (60) 1152 (11) 1128 (13) 1056 (1200) 1012 (180) 929 (750) 888 (550)
873 (270) 855 (30) 828 (780) 803 (350) 714 (E) 706 (60) 568 (12) 525 (9)
490 (10) 445 (90)

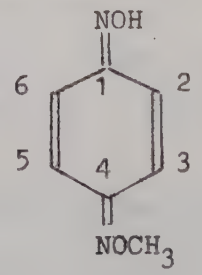
b) bromo (2) p benzoquinone dioxime di-O-méthylée

3097 (15) 3007 (E) 2976 (60) 2933 (190) 2899 (60) 2920 (E) 2823 (60) .....
1751 (10) 1623* 1600* 1545 (70) 1460 (93) 1441 (45) 1428 (45) 1412 (45)
1368 (e) 1360 (75) 1312 (100) 1233 (30) 1224 (19) 1185 (45) 1151 (2)
1127 (3) 1046 (1800) 993 (124) 941 (E) 928 (510) 877 (255) 870 (290)
845 (160) 826 (610) 808 (80) 802 (170) 712 (9) 682 (60) 655 (2) 609 (10)
560 (13) 518 (8) 485 (14) 467 (10) 423 (100)
* à l'état solide

c) méthyl (2) p.benzoquinone dioxime di-O-méthylée

3060 (10) 3003 (E) 2969 (26) 2939 (60) 2900 (30) 2821 (30) 1747 (10)
..... 1668 (10) 1626 (10) ..... 1461 (70) 1441 (50) 1429 (E) 1377 (20)
1368 (10) 1316 (125) 1257 (35) 1187 (60) 1152 (80) 1117 (90) 1049 (1800)
1011 (260) 935 (E) 919 (1000) 912 (E) 872 (240) 823 (660) 802 (220) 750 (45)
615 (5) 555 (4) 516 (20) 490 (E) 478 (1[illegible])

F) p.benzoquinones dioximes mono (O-méthylées)



a) chloro (2) p.benzoquinone dioxime mono (O-méthylée)

- état dissous (solution saturée)

3584 (F) 3240 (massif) ..... 3091 (f) 3008 (f) 2973 (m) 2941 (F) 2899 (m)
2825 (m) ..... 1459 (m) 1439 (f) 1428 (f) 1401 (m) 1384 (m) 1342 (f) 1316 (E)
1311 (F) 1231 (m) 1196 (m) 1131 (f) 1058 (F) 1023 (F) 1016 (E) 997 (F)
974 (F) 933 (F) ..... 887 (F) 874 (m) 805 (F) .....

- état solide

3200 (massif) ..... 1592 (m) 1555 (m) 1513 (m) 1458 (m) 1439 (f) 1428 (f) 1401 (m) 1358 (m) 1330 (m) 1316 (f) 1229 (m) 1183 (m) 1142 (m) 1058 (F) 1025 (F) 1000 (F) 970 (f) 938 (F) 932 (E) 897 (F) 890 (F) 871 (F) 856 (f) 810 (F) 801 (F) 752 (m) 710 (F) 620 (f) 610 (f) 568 (f) 540 (f) 485 (m) 470 (m) 415 (f)

b) Chloro (3) p benzoquinone dioxime mono (C-méthylée)

- état dissous (solution saturée)

3584 (F) 3263 (massif) ..... 3086 (f) 3003 (E) 2980 (m) 2941 (F) 2900 (m) 2874 (e) 2823 (m) ..... 1460 (m) 1437 (m) 1429 (f) 1415 (m) 1386 (E) 1382 (F) 1355 (E) 1349 (F) 1320 (F) 1293 (F) 1225 (m) 1182 (f) 1055 (F) 990 (f) 972 (F) 935 (F) ..... 873 (m) 847 (f) 822 (F) 802 (f) .....

- état solide

3200 (massif) ..... 3003 (f) 2945 (m) ..... 1605 (m) 1595 (E) 1555 (F) 1513 (m) 1453 (e) 1437 (f) 1415 (F) 1355 (m) 1320 (F) 1231 (m) 1180 (m) 1138 (f) 1055 (F) 1024 (F) 1000 (F) 935 (F) 884 (m) 875 (F) 869 (F) 854 (m) 830 (F) 795 (F) 740 (m) 720 (f) 708 (m) 625 (f) 615 (e) 573 (e) 563 (m) 555 (e) 528 (F) 488 (m) 465 (f) 428 (m)

c) bromo (2) p benzoquinone dioxime mono (O-méthylée)

- état dissous (solution saturée)

3582 (F) 3240 (massif) 3088 (f) 3007 (E) 2974 (m) 2940 (F) 2899 (m) 2849 (e) 2821 (m) ..... 1460 (m) 1440 (f) 1428 (m) 1398 (m) 1381 (m) 1364 (e) 1337 (f) 1314 (m) 1309 (E) 1228 (f) 1183 (f) 1054 (F) 1014 (F) 998 (m) 983 (m) 969 (F) 933 (F) .....

- état solide

..... 1586 (m) 1553 (F) 1513 (m) 1461 (m) 1439 (f) 1427 (f) 1399 (m) 1341 (f) 1312 (F) 1228 (m) 1184 (m) 1139 (f) 1124 (f) 1057 (F) 1021 (F) 1013 (F) 988 (F) 931 (F) 870 (F) 863 (e) 845 (f) 809 (F) 801 (F) 750 (m) 708 (f) 691 (m) 558 (f) 536 (f) 482 (m) 470 (m)

d) bromo (3) p benzoquinone dioxime mono (O-méthylée)

- état dissous (solution saturée)

3584 (F) ..... 3270 (massif) ..... 3082 (f) 3058 (e) 3003 (e) 2976 (m) 2941 (F) 2899 (m) 2874 (e) 2849 (e) 2821 (m) ..... 1461 (m) 1441 (f) 1429 (f) 1417 (m) 1382 (F) 1375 (E) 1344 (f) 1319 (F) 1309 (f) 1289 (f) 1225 (m) 1182 (f) 1053 (F) 997 (F) 969 (F) 934 (F) 908 (m) ..... 820 (F) 802 (F) 715 (m) .....

- état solide

..... 1603 (f) 1580 (m) 1553 (m) 1511 (m) 1457 (m) 1432 (f) 1412 (f) 1352 (m) 1322 (F) 1232 (F) 1203 (f) 1183 (f) 1142 (m) 1055 (f) 1038 (F) 993 (m) 974 (m) 929 (F) 879 (F) 869 (m) 826 (F) 806 (F) 715 (f) 625 (m) 560 (m) 532 (F) 518 (f) 482 (m)

e) méthyl (2) p. benzoquinone dioxime mono (O-méthylée)

- état dissous (solution saturée)

3591 (F) 3250 (massif) 3096 (f) 2999 (e) 2972 (m) 2937 (F) 2899 (m) 2869 (e) 2821 (m) ..... 1460 (m) 1443 (f) 1433 (f) 1409 (f) 1400 (e) 1384 (f) 1318 (e) 1310 (F) 1251 (m) 1245 (f) 1238 (f) 1184 (m) 1151 (m) 1117 (m) 1053 (F) 1012 (F) 983 (F) 961 (F) 935 (E) 929 (F) 911 (F) 873 (F) 871 (E) 808 (E) 802 (F) .....

- état solide

..... 1330 (F) 1252 (m) 1185 (F) 1158 (F) 1130 (F) 1050 (F) 1038 (E) 1015 (E) 938 (F) 915 (F) 875 (E) 865 (F) 810 (F) 800 (E) 755 (m) 725 (f) 620 (f) 605 (f) 562 (f) 545 (m) 515 (f) 495 (m) 475 (m)

f) méthyl (3) p.benzoquinone dioxime mono (O-méthylée)

- état dissous (solution saturée)

3591 (F) 3250 (massif) ..... 3086 (f) 2994 (E) 2967 (m) 2937 (F) 2899 (m) 2873 (e) 2849 (e) 2817 (m) ..... 1460 (m) 1440 (f) 1432 (f) 1397 (m) 1379 (m) 1362 (e) 1325 (F) 1316 (f) 1289 (f) 1248 (m) 1185 (m) 1152 (m) 1112 (m) 1055 (F) 1012 (m) 987 (m) 963 (F) 928 (F) 872 (F) 820 (F) 802 (F) .....

- état solide

..... 1326 (F) 1248 (m) 1188 (f) 1152 (m) 1123 (m) 1055 (F) 1025 (F) 1010 'e) 970 (f) 928 (F) 908 (m) 868 (F) 822 (F) 801 (F) 725 (f) 633 (f) 625 (f) 560 (m) 532 (m) 520 (m) 490 (m)

3°/ DERIVES DISUBSTITUES

a) dichloro 2-5 p benzoquinone

3067 (20) ..... 1771 (13) 1684 (1900) 1662 (E) 1638 (30) 1622 (80) 1583 (780) 1565 (F) 1558 (F) 1538 (F) 1477 (24) 1446 (11) 1437 (7) 1364 (3) 1321 (E) 1306 (110) 1281 (30) 1267 (13) 1258 (13) 1201 (260) 1185 (e) 1155 (8) 1092 (7) 1067 (15) 1037 (30) 1022 (830) 1001 (40) 986 (8) 972 (5) 896 (310) 837 (8) 822 (13) 795 (60) 688 (60) 598 (260) 555 (8)

b) dibromo 2-5 p benzoquinone

3067 (25) ..... 1760 (23) 1682 (1500) 1656 (80) 1633 (30) 1613 (20) 1605 (50) 1585 (690) 1577 (E) 1554 (F) 1305 (190) 1267 (7) 1236 (15) 1229 (E) 1183 (220) 1084 (f) 1055 (f) 1049 (f) 1010 (78) 990 (570) 898 (340) 489 (78) 678 (f) 672 (52) 668 (f) 590 (40) 555 (f) 540 (50) 512 (90)

c) dichloro 2-6 p benzoquinone

3072 (15) ..... 1723 (56) 1700 (610) 1660 (690) 1618 (75) 1580 (560) 1317 (60) 1283 (430) 1271 (200) 1216 (17) 1137 (8) 1079 (10) 1037 (540) 963 (8) 906 (416) 790 (450) 779 (140) 746 (f) 659 (12) 620 (9) 482 (5) 437 (100)

d) dibromo 2-6 p benzoquinone

3067 (10) ..... 1709 (70) 1695 (425) 1656 (520) 1638 (32) 1608 (55) 1573 (340) 1462 (1) 1428 (1) 1345 (6) 1308 (45) 1267 (640) 1237 (16) 1220 (6) 1170 (4) 1150 (5) 1119 (17) 1067 (9) 1036 (e) 1005 (360) 974 (29) 941 (13) 908 (360) 859 (8) 776 (95) 760 (5) 729 (e) 713 (e) 702 (200) 648 (19) 609 (47) 470 (6) 432 (125)

e) dichloro 2-3 p benzoquinone

3072 (7) ..... 1687 (945) 1622 (41) 1562 (210) 1445 (3) 1429 (3) 1398 (2) 1384 (4) 1363 (4) 1352 (2) 1289 (120) 1268 (90) 1250 (190) 1156 (4) 1099 (83) 1044 (300) 1000 (20) 921 (190) 795 (16) 686 (12) 665 (f) 650 (f) 549 (70) 520 (23) 450 (12)

f) dichloro 2-6 p benzoquinone oxime (4) O-méthylée

3082 (21) 3012 (E) 2985 (27) 2943 (80) 2897 (24) 2882 (14) 2825 (30) ..... 1754 (8) 1674 (830) 1633 (18) 1617 (12) 1512 (260) 1458 (45) 1442 (32) 1428 (41) 1399 (11) 1384 (22) 1376 (E) 1314 (16) 1280 (550) 1221 (9) 1186 (86) 1152 (10) 1072 (310) 1031 (1500) 959 (63) 899 (2200) 801 (75) 789 (630) 773 (200) 756 (8) 658 (17) 592 (32) 460 (46)

g) dibromo 2-6 p benzoquinone oxime (4) O-méthylée

3077 (24) 3012 (E) 2985 (32) 2945 (95) 2898 (27) 2873 (17) 2825 (39) 1754 (10) 1668 (780) 1630 (19) 1560 (240) 1510 (295) 1457 (52) 1443 (35) 1428 (50) 1385 (17) 1373 (24) 1309 (26) 1274 (390) 1186 (90) 1141 (20) 1060 (510) 1031 (E) 1025 (220) 1013 (340) 955 (70) 902 (390) 898 (E) 887 (E) 881 (690) 800 (15) 789 (46) 769 (120) 754 (E) 748 (90) 710 (220) 652 (f) 644 (20) 586 (e) 581 (31) 447 (45)

g) dichloro 2-5 p benzoquinone oxime (4) O-méthylée

3086 (30) 3003 (E) 2985 (50) 2941 (150) 2898 (55) 2873 (e) 2825 (45) .....
1739 (11) 1703 (9) 1675 (60) 1660 (540) 1630 (30) 1608 (45) 1565 (220)
1510 (110) 1477 (62) 1460 (94) 1441 (50) 1428 (50) 1382 (35) 1369 (50)
1342 (f) 1317 (48) 1242 (90) 1228 (43) 1205 (63) 1184 (76) 1153 (31)
1058 (E) 1049 (1020) 1041 (E) 1034 (f) 969 (33) 930 (405) 891 (195) 876 (E)
866 (476) 850 (E) 828 (62) 802 (27) 789 (massif) 765 (6) 628 (24) 618 (25)
570 (150) 504 (12) 486 (15)

APPENDICE III

1°) FREQUENCES CARACTERISTIQUES DE L'ENSEMBLE DES COMPOSES

Fréquences (en cm^{-1})	Attributions	Observations	p benzoquinone (cm^{-1})
3077 ± 17	ν CH	bande unique	3064
1718 ± 38	squelette	bande faible	(1684) (A_g)
1573 ± 26	squelette		1594 B_{3u}
1368 ± 46	β CH	sauf pour les 2-5 et	1359 B_{2u}
1105 ± 35	β CH	2-6 disubstitués	1070 B_{3u}
868 ± 34	β CH	sauf 2-3 disubstitué	882 B_{1u}

2°) FREQUENCES CARACTERISANT DES GROUPES DE COMPOSES

Quinones substitués	Monoximes	Dioximes	Attributions	P. benzoquinone
1676 ± 10				
1667 + 13	1646 ± 16		"νC=O"	1668
	1614 ± 14	1613 ± 13	"νC=N"	
1370 ± 6	1433 ± 17[1]	1455 ± 10[1]	squelette	1392
	1520 ± 5[2]	1515 ± 15[2]		
1284 ± 11	1352 ± 30	1364 ± 36	squelette	1304
1198 ± 16	1227 ± 22[3]	1240 ± 18[3]	βCH adjacent au substituant	(3)
987 ± 13	995 ± 15	1012 ± 14	squelette - νCX	
	952 ± 1	953 ± 2	squelette	944

1 Vibration de squelette couplée avec les mouvements du CNOH

2 Vibration de squelette couplée avec les mouvements du $CNOCH_3$

3 Aucun mouvement correspondant pour les dérivés non substitués

BIBLIOGRAPHIE

1 T.ANNO et SADO - Bul.Chem.Soc. 1958 31 728
2 T.ANNO et SADO - Bul.Chem.Soc. 1958 31 734
3 T.ANNO J.Chem.Phys. 1965 42 932-941
4 R.M.BADGER et LR.ZUMMWALT - J.Chem.Phys. 1938 6 711-717
5 S.CALIFANO et W.LUTTKE - 2 Phys.Chem. 1955 5 240
6 S.CALIFANO et W.LUTTKE - 2 Phys.Chem. 1956 6 83
7 M.CHAILLET DES RABAT 1960
8 M.CHAILLET & J.DESCHAMPS - C.R. Soc.Sc.Nat.Phys.Maroc 1963 1 27
9 M.CHAILLET, A.DARGELOS & J.DESCHAMPS CR Acad.Sc.Paris 1964 259 3288-3290
10 M.CHAILLET - Résultats non publiés
11 E.CHARNEY & E.D.BECKER J.Chem.Phys. 1965 42 910-913
12 N.CLAVERIE - Thèse 3ème cycle 1960 Bordeaux
13 M.DAVIES & E.PRICHARD Trans.Faraday Soc. 1963 59 1248-1259
14 J.C. DECIUS - J.Chem.Phys. 1948 16 1025-1034
15 J.DESCHAMPS - Thèse 1956 Bordeaux
16 J.ETCHEPARE - Thèse 3ème cycle 1966 Bordeaux
17 MT.FOREL - Thèse Bordeaux
18 G.GEISELER & J.FRUWERT - 2 Physik Chem. 1960 26 111
19 HADNI, DESCHAMPS, JOSIEN - Comp.Rend. 1956 42 1014-1015
20 D.HADZI - J.Chem. Soc. 1956 2725-2731
21 E.HAVINGA & A.SCHORS - Rec.Trav.Chem.1950 69 457
22 H.H.HODGSON & F.H.MOORE - J.Chem.Soc. 1923 123 2499
23 H.H.HODGSON - J.Soc.DYERS 1924 40 167
24 H.H.HODGSON & F.H.MOORE - J.Chem.Soc. 1925 127 1599
25 H.H.HODGSON & F.H.MOORE - J.Chem.Soc. 1925 127 2260
26 H.H.HODGSON & F.H.MOORE - J.Chem.Soc. 1926 128 2036
27 H.H.HODGSON & A.KERSHAW - J.Chem.Soc. 1929 131 1553
28 H.H.HODGSON & H.CLAY - J.Chem. Soc. 1929 131 2775
29 H.H.HODGSON - J. Soc. Syers 1930 46 101
30 H.H.HODGSON - J.Chem. Soc. 1931 1494
31 H.H.HODGSON - J.Chem. Soc. 1931 2227
32 H.H.HODGSON - J.Chem. Soc. 1932 866
33 H.H.HODGSON - J.Chem. Soc. 1932 1395
34 H.H.HODGSON & D.E. NICHOLSON - J.Chem.Soc. 1939 1405
35 H.H.HODGSON & D.E. NICHOLSON - J.Chem.Soc. 1939 1808
36 H.H.HODGSON & D.E. NICHOLSON - J.Chem.Soc. 1940 810
37 H.H.HODGSON & D.E. NICHOLSON - J.Chem.Soc. 1940 1268
38 H.H.HODGSON & D.E. NICHOLSON - J.Chem.Soc. 1943 89
39 H.H.HODGSON - J. Soc. Syers 1944 60 65

40 H.H.HODGSON - Rec. Trav. Chim. 1950 70 77
41 E.HERTEL & F.LEBOK - Z.Physik Chem. 1940 47 315
42 H.H.JAFFE - J.Am. Chem. Soc. 1955 77 4448
43 JONES - Canadian J. Of. Chem. 1959 37 2007
44 KAZIME SAITO & KENRICHI NUKUDA - J.Mol.Spect. 1965 18 355-371
44 Bis KHERMAN - LIEB Annales 1894 279 85
45 KOHLRAUSH PONGRATZ & SEKA - Akad Wiss Wien 1937 146 213
46 A.KRAAIJEVELD & E.HAVINGA - Rev.Trav.Chim. 1954 73 537
47 W. LUCK - 2 Electrochem 1961 65 355
48 NAKAMOTO "Infrared Spectra of Inorganic and coordination Compounds" John Wiley and Sous, Inc.New York (1963)
49 G.E.PHILBROOK & T.C.GETTEN ORG.CHEM. 1939 24 568-571
50 E.PRICHARD - Spectro Chim.Acta 1964 20 127-141
51 E.PRICHARD - Spectro Chim.Acta 1964 20 1283-1287
52 P.RAMART LUCAS & M.MARTYNOFF - Bull.Soc.Chim. 1948 15 571
53 P.RAMART LUCAS & M.MARTYNOFF - Bull.Soc.Chim. 1949 1 53
54 TRAVAUX EN COURS - Résultats non publiés
55 C.ROMERS SHOEMAKER E.FISCHMANN - Rec.Trav.Chim. 1957 76 490-494
56 H.SAUVAITRE - Thèse d'Etat en cours
57 H.STAMMREICH & FORNERIS Natuzforsh 1952 7a 756
58 H.STAMMREICH & TT SANS - 1965 42 920-931
59 TROTTER - Acta Cryst 1960 13 86-95
60 E.E.WILSON "Molecular vibrations" Mc GRAW HILL BOOK Co (1955)
61 H. ZIFFER E.CHARNEY & ED BECKER 1965 42 914-919
62 Notation pour les spectres de molécules polyatomiques J.Chem.Phys. 1955 23 1997

Deuxième Thèse : Propositions données par la Faculté

L'APPROXIMATION DE BORN-OPPENHEIMER POUR LA SEPARATION DES MOUVEMENTS ELECTRONIQUES ET NUCLEAIRES

Vu et Approuvé
Bordeaux le 1966
Le Doyen : R. CALAS

Vu et Permis d'Imprimer
Bordeaux le 1966
Le Recteur : J. BABIN